Mit den Vorträgen und Diskussionen der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17.–18.5.1955

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Band 145 Februar 1956 Heft 2

APR 16 '56

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris (France)
Joly, M., Recherches optiques sur les processus d'écoulement dans les solutions colloïdales 65
Diskussion 79

From the Forest Research Institute, Dehra Dun (India)
Narayanamurti, D., Some Aspects of the Rheology of Adhesives and Wood (with 14 figures and 5 tables) 80

From the Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA
Boyer, R. F., Viscosities of Extremely Dilute Polystyrene Solutions (with 3 figures) . . 88
Diskussion (mit 3 Abb.) 89

Aus dem Institut für Faserstoff-Forschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Edelmann, K., Über Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit von Hochpolymeren aus rheologischen Messungen (mit 11 Abb. und 2 Tabellen) 92
Diskussion 100

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung, Berlin-Dahlem
Umstätter, H., Neuere Geräte zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung (mit 6 Abb. und 1 Tabelle) 102
Diskussion 108

Aus dem Institut de Biologie physico-chimique Paris 5 (Frankreich)
Dobry-Duclaux, A., Über den elektroviskosen Effekt (mit 3 Abb. und 1 Tabelle) . 108
Diskussion 111

Aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover
Kuss, E., Das Viskosität-Druckverhalten von 26 Reinsubstanzen 112
Diskussion 113

Aus dem Laboratorium der Ferranti Ltd., Manchester (Großbritannien)
McKennel, R., Einige charakteristische Merkmale der Kegel-Platte-Viskosimeter (mit 4 Abb. und 1 Tabelle) 114
Diskussion 116

Epprecht, A. G. (Zürich/Schweiz), Messen, Registrieren und Regeln mit dem Epprecht-Rotations-Viskosimeter (mit 1 Abb.) . . . 116
Diskussion 117

Aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Haake K.-G., Berlin und Düsseldorf
Heinz, W., Ein neues Konsistometer und ein neuartiges Elektro-Rotations-Viskosimeter (mit 8 Abb.) 119

Aus dem Laboratorium der Firma Dr. Kühlewein, Bad Wiessee
Leib, O. (München), Das Permanent-Viskosimeter, ein direkt anzeigendes, registrierendes und auch regelndes Kapillarviskosimeter (mit 6 Abb.) 126

Aus der Abt. Prüfgeräte der Firma Gebr. Netzsch, Selb/Bayern
Linseis, M., Plastizitätsmessung in der Keramik (Referat) 131
Diskussion 132

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 58 Abbildungen in 74 Einzeldarstellungen und 10 Tabellen

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen an:**
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 145 Februar 1956 Heft 2

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris (France)

Recherches optiques sur les processus d'écoulement dans les solutions colloïdales*)

Par M. Joly

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

I. Introduction

Le comportement d'un système en écoulement peut être envisagé de différentes façons; en particulier, on peut considérer deux points de vue extrêmes.

Selon le premier, on se contente d'une description macroscopique, phénoménologique. C'est ainsi qu'on peut chercher à établir une relation plus ou moins empirique entre le débit, la perte de charge et les constantes géométriques du dispositif à l'intérieur duquel l'écoulement se produit (voir par exemple 1 à 6). Ou bien, étant donné un écoulement, on cherche à le représenter à l'aide d'un petit nombre de grandeurs phénoménologiques telles que coefficients de rigidité ou de viscosité, que l'on tente éventuellement d'exprimer en fonction des paramètres mécaniques de l'écoulement: gradient de vitesse, fréquence, etc... C'est dans le cadre de ces considérations que prennent place toutes les tentatives de classification des phénomènes rhéologiques et les nombreux modèles mécaniques ou électriques qui ont été proposés pour décrire les divers comportements rhéologiques (voir par exemple 7 à 9). Cette façon d'aborder les problèmes de la rhéologie est d'une incontestable importance pratique surtout lorsqu'elle permet la détermination précise de constantes rhéologiques (voir par exemple 38).

Du point de vue de la recherche fondamentale, cette attitude d'esprit à l'inconvénient de ne conduire qu'à des représentations purement formelles des phénomènes et de ne pas donner une interprétation explicative de ce qui se passe effectivement dans un système qui se déforme ou s'écoule. Par contre, cette conception assimile le système qui se déforme à un continuum dont les propriétés mécaniques sont caractérisées par un petit nombre de constantes macroscopiques, ce qui permet d'en faire une étude mathématique très complète (voir par exemple 10 à 26).

C'est au contraire à la recherche d'une explication des propriétés rhéologiques que répond le second point de vue, structural, moléculaire ou tout au moins submicroscopique. Dans cette perspective, le système en écoulement est considéré comme un milieu structuré, plus ou moins hétérogène ou discontinu, dont le comportement rhéologique est une conséquence de la forme et de l'arrangement des molécules ou des particules ainsi que de leurs interactions. Les études faites en ce sens sont en général moins directement expérimentales que celles relatives à la description macroscopique. C'est dans cette catégorie de recherches que se situent les théories cinétiques et quantiques de la viscosité (voir par exemple 27 à 37) et toutes les tentatives pour relier la viscosité des suspensions et des solutions macromoléculaires à la forme et à la taille des particules (voir par exemple 39 à 55). On y cherche à définir avec précision la nature physique des unités cinétiques dans les systèmes en écoulement et à dégager les lois de la corrélation entre structure et propriétés rhéologiques, souvent en vue d'obtenir des informations sur la structure à partir des donnés de la rhéologie. De plus, l'analyse des mécanismes moléculaires mis en jeu lors de l'écoulement de certains systèmes, principalement de systèmes colloïdaux, conduit à considérer que si les propriétés rhéologiques sont une conséquence de la structure, la structure elle-même peut dans une large mesure dépendre des conditions d'écoulement (56 à 66).

Pour donner à ces dernières considérations une base expérimentale solide, il est nécessaire de pouvoir déterminer avec une assez bonne précision la distribution des gradients de vitesse à l'intérieur du système en

*) Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

écoulement et de pouvoir suivre les modifications de structure dont le système peut être le siège au cours de ses déformations. Pour obtenir de telles informations, on a recours à des techniques différentes de celles de la rhéologie. C'est ainsi que des précisions interessantes ont pu être obtenues en étudiant, en même temps que les propriétés rhéologiques, le comportement dans un champ électrique, en mesurant, par exemple, la conductibilité (67) ou les constantes diélectriques pour différentes dispositions relatives des directions du champ et de l'écoulement (3, 68, 69). Lorsque le système examiné est suffisamment transparent, on peut obtenir des indications précises sur le régime d'écoulement et les changements de structure grâce à l'étude optique du système pendant son mouvement. La détermination directe des distributions de vitesse peut être faite par une mesure optique du déplacement des particules (70 à 72). Mais lorsque le milieu en écoulement est homogène, cette méthode exige l'introduction de particules étrangères et il n'est pas toujours possible d'affirmer que cela ne perturbe pas l'écoulement. Ce sont surtout la biréfringence d'écoulement et la turbidité dynamique qui permettent cette étude. C'est pourquoi nous allons d'abord rappeler quelques notions générales sur la biréfringence d'écoulement et la turbidité dynamique.

II. Biréfringence d'écoulement des solutions colloïdales

Les solutions colloïdales présentent très souvent de la biréfringence d'écoulement, c'est-à-dire que des solutions optiquement isotropes lorsqu'elles sont au repos deviennent anisotropes lorsqu'elles sont soumises à un écoulement laminaire. En première approximation, elles s'y comportent comme un cristal uniaxe pour ce qui est de leurs propriétés optiques. On appelle angle d'extinction χ l'angle que fait la direction de l'axe du cristal équivalent avec la direction d'écoulement, et biréfringence Δ la différence correspondante entre l'indice extraordinaire et l'indice ordinaire. Les techniques de mesure de l'effet Maxwell sont classiques (73 à 75). Les interprétations en sont différentes selon la nature de la solution.

I⁰ Particules rigides. C'est dans le cas de suspensions de particules dissymétriques rigides que la théorie a été le plus développée et que les calculs ont été le plus poussés, d'abord pour les suspensions diluées de particules monodisperses (76 à 79), puis polydisperses (80) et plus récemment pour des systèmes où les interactions ne sont plus négligeables (62, 81 à 83). Pour ces divers types de suspension, l'angle d'extinction et la biréfringence ont pu être calculés en fonction du gradient de vitesse g et des dimensions des particules (84 à 86) et éventuellement de leurs interactions (82).

Indiquons, pour fixer les idées, que dans le cas de particules monodisperses de constante de diffusion de rotation D, de rapport d'axe p et de concentration volumique c suffisamment petite pour que les interactions soient négligeables, l'angle d'extinction χ et la biréfringence Δ peuvent s'écrire:

$$\chi = X(\sigma, p)\, \Delta = A\, c\, Y(\sigma, p),$$

avec $\sigma = g/D$
et A une fonction de p et des indices des particules et du solvant. Les fonctions X et Y sont compliquées mais les valeurs en ont été calculées dans un large domaine de p et σ (79). Lorsque les particules sont assimilables à des ellipsoïdes de révolution, la constante de diffusion a pour valeur

$$D = \frac{k\,T}{8\,\eta\,v}\, r(p),$$

avec k constante de Boltzmann, T température absolue, η viscosité du milieu, v volume de la particule; $r(p)$ n'est pas simple (84) mais la courbe correspondante peut être construite une fois pour toutes. Dans le cas limite de particules extrèmement dissymétriques, on peut se contenter d'une valeur approchée de la constante de diffusion de rotation (85):

$$D = \frac{8\,k\,T}{\pi\,\eta\,l^3}$$

l étant la longueur des particules.

Lorsque les interactions ne sont plus négligeables, les mêmes relations demeurent valables (82) à condition de remplacer la constante de diffusion de rotation D par l'expression

$$D' = D[1 - 2{,}25\, F(\Psi)],$$

où Ψ représente le quotient par kT de la barrière de potentiel qu'une particule doit franchir pour effectuer une rotation sur elle-même, et où $F(\Psi)$ est une fonction croissant régulièrement de 0 à 0,444 lorsque Ψ croit de 0 à ∞ (62). Il en résulte que dans le cas de particules très dissymétriques, lorsque la concentration augmente, tout se passe comme si les particules de longueur l étaient remplacées par des particules de longueur

$$l' = l[1 - 2{,}25\, F(\Psi)]^{-\frac{1}{3}}.$$

Lorsqu'on a affaire à des systèmes polydisperses de particules rigides, l'angle d'extinction et la biréfringence sont donnés par les équations de Sadron (80)

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sum_i \delta_i \sin 2\chi_i}{\sum_i \delta_i \cos 2\chi_i},$$

$$\Delta^2 = (\sum_i \delta_i \sin 2\chi_i)^2 + (\sum_i \delta_i \cos 2\chi_i)^2,$$

χ_i et δ_i étant l'angle d'extinction et la biréfringence correspondant à chacun des types de particules s'il était seul

dans la solution. Dans le cas où toutes les particules sont de même nature et toutes très dissymétriques, les fonctions $X(\sigma, p)$ et $Y(\sigma, p)$ peuvent être remplacées par deux fonctions d'une seule variable $H(\sigma)$ et $h(\sigma)$. Il vient alors

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sum_i c_i h(\sigma_i) \sin 2H(\sigma_i)}{\sum_i c_i h(\sigma_i) \cos 2H(\sigma_i)}$$

qui, en présence d'interaction, reste valable en première approximation (81 à 83) à condition de remplacer les constantes de diffusion de rotation D_i par des constantes de diffusion de rotation apparentes:

$$D_i' = D_i[1 - 2{,}25 F(\Psi_i)].$$

2° *Particules déformables*

Pour les solutions de hauts polymères, c'est-à-dire lorsque les particules en suspension sont déformables et plus ou moins perméables au solvant, on ne dispose pas encore de théorie générale tout à fait satisfaisante pour la biréfringence d'écoulement. Une première approximation due à Kuhn (87) a été utilisée par Eirich et ses collaborateurs (44, 49, 51) qui, procédant par une méthode d'analogie, ont eu recours à des relations empiriques et ont introduit des «constantes de diffusion de rotation effective» permettant d'obtenir des expressions relativement simples pour l'angle d'extinction. Si un calcul précis de la constante de diffusion de rotation d'une pelote a pu être donné (43), par contre, il subsiste une grande part d'arbitraire dans l'établissement des relations entre l'angle d'extinction ou la biréfringence et le gradient de vitesse (87 à 89).

Reprenant une ancienne conception de Haller (90), Cerf a pu développer complètement la théorie de la biréfringence d'écoulement d'une suspension de sphères élastiques, l'appliquer au cas des molécules en chaîne (91) et, tout récemment, l'étendre au cas des systèmes soumis à des gradients très élevés (92) et à celui des particules perméables (93). Selon le schéma proposé par Cerf, l'introduction de deux paramètres, le coefficient d'élasticité μ et la viscosité interne η_i des particules, permet de décrire le comportement dynamo-optique des suspensions diluées. En particulier, pour les petits gradients,

$$\chi = \frac{\pi}{4} - \frac{1{,}25}{\mu}(\eta_o + 0{,}4\,\eta_i)\,g\,,$$

η_0 étant la viscosité du solvant.

3° *Systèmes viscoélastiques*

Pour le cas de systèmes viscoélastiques dans lesquels il est difficile de définir avec préicsion des particules individuelles, Gray a proposé une interprétation de la biréfringence d'écoulement qui peut être considérée, en une certaine mesure, comme une extension à un milieu liquide des principes de la photoélasticité (94) et où c'est la structure globale du système en écoulement qui intervient, et non plus les dimensions et les propriétés de particules en suspension. En partant d'un schéma structural simple mais très général, Bourgoin (95) a élaboré une théorie de la biréfringence d'écoulement où l'anisotropie optique est reliée à la probabilité de rupture des liaisons (chimiques ou physiques) entre les éléments de volumes constitutifs du système en écoulement. Ce point de vue a permis, en particulier, de donner une interprétation quantitative du comportement dynamo-optique de systèmes en cours d'évolution sol-gel, et semble pouvoir rendre compte de celui des solutions colloïdales très concentrées.

Il résulte de ces considérations que, pour un système présentant de la biréfringence d'écoulement, toute perturbation du régime d'écoulement ou toute modification de la structure (changement de l'état de dispersion des constituants ou de la nature, de la force et de la distribution des liaisons) entraîne une modification appréciable des valeurs de l'angle d'extinction et de la biréfringence. Nous en verrons des exemples plus loin.

III. Turbidité dynamique des solutions colloïdales

Si un faisceau de lumière parallèle d'intensité I_o traverse une épaisseur l d'une solution colloïdale, l'intensité à la sortie est

$$I = I_o e^{-Kl},$$

K étant le coefficient d'absorption ou turbidité. Dans le cas où les particules en suspension sont transparentes, on a affaire à une absorption apparente due à la diffusion de la lumière par les particules. Dans le cas général, c'est-à-dire celui d'une suspension de particules de forme et d'indice quelconques, le calcul de K est à peu près inextricable; par contre, il a pu être développé dans les cas simples suivants: particules petites par rapport à la longueur d'onde λ (96), particules sphériques de taille non négligeable devant λ mais d'indice voisin de celui du milieu (97, 98), particules sphériques de dimensions comparables à λ et d'indice nettement différent de

celui du milieu (99, 100). Dans le cas de grosses particules anisotropes, le calcul est très lourd (101). Des développements importants sont dus à Debye et à Doty (102 à 104) et les conditions de validité des diverses formules ont été précisées par Tonnelat (105, 106).

En se limitant au cas simple de particules sphériques de volume v et d'indice n, en nombre N par cm^3, on peut écrire pour K (turbidité due aux particules en suspension, sans tenir compte de celle du solvant) les relations simples suivantes (107):

$$K = \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 N v^2$$

pour les très petits particules (loi de Rayleigh);

$$K = \frac{6(n-1)^2}{\lambda^2}\pi^2\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} N v^{\frac{4}{3}}$$

pour les particules de dimensions voisines de la longueur d'onde et d'indice peu différent de celui du milieu;

$$K = 2\pi\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} N v^{\frac{2}{3}}$$

pour les très grosses particules. Si V est le volume total des particules ($V = N v$) supposé constant, on voit que, sauf dans le cas de particules très grosses pour lesquelles interviennent la réflexion, la réfraction et la diffusion, la turbidité augmente avec la taille des particules (pour une longueur d'onde donnée) comme v pour les particules très petites et comme $v^{\frac{1}{3}}$ pour celles dont la taille est comparable à la longueur d'onde; pour les très grosses particules, au contraire, K diminue comme $v^{-\frac{1}{3}}$ lorsque la taille des particules augmente.

Wippler (127) a montré que la diffusion de la lumière par une suspension de particules dissymétriques dépend de leur fonction de distribution en direction. Le signe de la différence des intensités diffusées au repos et en mouvement varie avec l'angle de diffusion.

Dans le cas de très grosses particules opaques dissymétriques, la section efficace dépend de leur degré d'orientation (108). Si on désigne par $\bar{s}_0$ l'aire moyenne de la projection sur un plan perpendiculaire au rayon lumineux d'une particule en absence d'orientation et par $\bar{s}_g$ cette valeur dans un champ orientant, les intensités transmises correspondantes à travers une épaisseur l de suspension sont reliées par

$$\ln I_g = \ln I_0 - N l (\bar{s}_g - \bar{s}_0) .$$

Il résulte de tout ceci que, lorsqu'un processus rhéologique entraîne une modification importante de l'état de dispersion, ou d'orientation des particules d'un système colloïdal, la turbidité de ce système varie. Comme les observations ont surtout porté sur des solutions qui deviennent plus troubles lorsqu'elles sont soumises à un écoulement, nous avons donné à ce phénomène le nom de turbidité dynamique (57).

1° *Particules sans interaction*

Dès 1918 Smoluchowski (109) avait montré que l'écoulement laminaire d'une suspension entraîne une augmentation de la fréquence des collisions entre particules. Mason et ses collaborateurs (110, 111) ont traité complètement le problème dans le cas de particules sphériques.

Pour une suspension contenant N particules de volume v par cm^3 et soumise à un écoulement laminaire de gradient g, le nombre de collisions par seconde et par cm^3 provoquées par l'écoulement (indépendamment de celles dues éventuellement au mouvement brownien) est

$$F = \frac{4v}{\pi} N^2 g .$$

Si on suppose qu'il n'y a pas d'interaction autre que géométrique entre les particules, la durée moyenne de chaque collision, c'est-à-dire le temps moyen pendant lequel deux particules restent en contact et effectuent une rotation d'ensemble dans l'écoulement est

$$\tau = \frac{\pi}{g}$$

si les particules sont assez grosses pour que le mouvement brownien soit négligeable, ou plus généralement si g et v sont tels que

$$g > 0{,}4\left(\frac{\pi}{v}\right)^{\frac{5}{6}}\left(\frac{kT}{\varrho}\right)^{\frac{1}{2}} ,$$

ϱ étant la densité des particules. En effet, la durée de vie moyenne, par suite de l'agitation thermique, d'un agrégat de particules sans interaction de masse m et de diamètre moyen d est de l'ordre de

$$d\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} .$$

Remarquons que cette relation conduit à des gradients très élevés, par exemple de l'ordre de 10^6 sec^{-1} pour des particules de 1000 Å de diamètre ou de $3 \cdot 10^3$ pour des particules de 10 000 Å. Dans ces conditions, et si on se limite au cas de la formation de doublets, c'est-à-dire si on suppose que la concentration des particules est suffisamment faible pour qu'on puisse en première approximation négliger les collisions multiples ($N v \ll 1$), tout se passe comme si, par suite du mouvement, le nombre par cm^3 de particules doubles était augmenté de $4N^2 v$ et celui des particules simples diminué de $8N^2 v$. Il en résulte que si l'on a affaire à de très petites particules, le coefficient d'absorption K est augmenté de

$$\Delta K = \frac{192\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 N^2 v^3$$

par le mouvement. Pour des particules dont les dimensions sont du même ordre que λ,

$$\Delta K = \frac{12(n-1)^2\pi^2}{\lambda^2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} N^2 v^{\frac{7}{3}} .$$

Par contre, avec de très grosses particules le mouvement provoque une diminution de K égale à

$$\Delta K = -3{,}36\pi\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} N^2 v^{\frac{5}{3}} .$$

Il résulte de ces résultats que lorsqu'une suspension de particules sans interaction est soumise à un cisaillement de gradient de vitesse croissant, sa turbidité varie régulièrement jusqu'à une valeur qui ne dépend plus du gradient de vitesse. Mais, sauf dans

des cas exceptionnels, les gradients utilisés sont beaucoup plus petits que ceux donnant la valeur limite de la turbidité et, par suite, les variations d'absorption apparente qui y correspondent sont très petites.

2° *Particules globulaires avec interactions*

Dès que les interactions ne sont plus négligeables, en particulier lorsqu'il y a possibilité d'agrégation, il en est tout autrement et des changements de turbidité de grande amplitude peuvent apparaître pour des variations relativement faibles du gradient de vitesse. En effet, le nombre de collisions provoquées par l'écoulement croît toujours à peu près proportionnellement au gradient de vitesse, mais la durée de vie moyenne des agrégats formés n'est plus inversement proportionnelle au gradient de vitesse. Sauf pour les gradients extrêmement petits lorsque les particules sont suffisamment grosses pour que le mouvement brownien soit négligeable, et pour les gradients très élevés pour lesquels les forces de cisaillement peuvent être assez grandes pour rompre les agrégats, la durée de vie moyenne des agrégats ne dépend pratiquement plus du gradient de vitesse mais uniquement de l'intensité des interactions et de la taille des agrégats.

En effet, par extension de la théorie de Frenkel de la stabilité des phases condensées (112), on peut montrer (56, 58, 60, 62) que la durée de vie moyenne d'une particule donnée sur un agrégat donné est de l'ordre de

$$\tau \simeq d \sqrt{\frac{2\pi\varrho v}{k T}}\, e^{\frac{W}{kT}},$$

où ϱ est la densité des particules constituantes de volume v, d la distance moyenne des centres de gravité de deux particules voisines et W l'énergie d'interaction moyenne entre une particule de la périphérie de l'agrégat et l'ensemble de ses voisines. Il en résulte que le nombre et la taille des agrégats, et par suite la turbidité, varient au cours du temps et en fonction du gradient de vitesse, avec possibilité, selon les cas, d'atteindre ou non un état stationnaire.

Par extension au processus d'agrégation des conceptions de Tobolsky (113), la variation, en absence d'écoulement, du nombre N_i d'agrégats formés de i particules constituantes est donnée par

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{A\,k\,T}{2\eta}\sum_{j=1}^{j=i-1} N_j N_{i-j} - \frac{A\,k\,T}{\eta} N_i \sum_{j=1}^{j=\Lambda} N_j - \frac{i-1}{\tau} N_i + \sum_{j=i+1}^{j=\Lambda} \frac{(j-i)!}{\tau^{j-i}} N_j,$$

avec A constante dépendant de la nature des particules constitutives et de leurs interactions et exprimant la probabilité pour qu'un choc soit efficace, η viscosité du solvant et Λ défini par

$$\sum_{j=1}^{j=\Lambda} j N_j = N_o,$$

nombre total de particules élémentaires par cm³. Dans le cas de solutions stables au repos τ est très petit et il est raisonnable d'admettre que dans ce cas la probabilité de formation spontanée de gros agrégats est très petite et par suite que Λ n'atteint pas de valeurs élevées. On peut donc, sans commettre une erreur trop grossière, remplacer le dernier terme de

$$\frac{dN_i}{dt} \text{ par } \frac{2}{\tau}\sum_{j=i+1}^{j=\Lambda} N_j$$

et avoir ainsi une equation identique à celle de Tobolsky (113). Nous avons montré (114) qu'un tel processus conduit à une distribution stationnaire d'agrégats dont la grosseur moyenne, c'est-à-dire le nombre moyen de particules élémentaires constitutives, est

$$\nu \simeq \sqrt{\frac{\tau N_o A\,k\,T}{2\eta}}.$$

La turbidité au repos, dans le cas de particules globulaires, a donc, une fois atteint l'état stationnaire et abstraction faite de l'absorption propre au solvant, des expressions de la forme

$$K_o = B\nu\left(\frac{N_o A\,k\,T\,\tau}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad K'_o = B'\nu^{\frac{1}{3}}\left(\frac{N_o A\,k\,T\,\tau}{2\eta}\right)^{\frac{1}{6}}$$

et

$$K''_o = B''\nu^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{N_o A\,k\,T\,\tau}{2\eta}\right)^{-\frac{1}{6}},$$

selon que les particules sont très petites, de l'ordre de la longueur d'onde ou très grosses; B, B', B'' ne dépendent que des indices, de la longueur d'onde et du volume total de substance en suspension par cm³.

Lorsque le système est soumis à un écoulement de gradient g, si on désigne par d_i le diamètre moyen d'un agrégat contenant i particules élémentaires, il faut ajouter dans l'expression de $d\,N_i/dt$ les deux termes

$$\sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{(d_j + d_{i-j})^3}{12} g\, N_j N_{i-j} - N_i \sum_{j=1}^{j=\Lambda} \frac{(d_i + d_j)^3}{6} g\, N_j$$

pour tenir compte de la formation d'agrégats par les collisions provoquées par l'écoulement. Il ne semble pas qu'il y ait de solution simple pour le système d'équations correspondant. On se contentera par suite d'une solution grossièrement approchée. En particulier, dans les deux termes précédents, si, dans le cas où τ est petit, on remplace les d_s par une valeur constante δ égale au diamètre moyen des agrégats qui se forment dans la solution, pour i petit on majore le terme positif et minore le terme négatif tandis que pour i grand c'est le contraire; par cette simplification on décrit donc une évolution du système de plus faible amplitude que l'évolution réelle. L'équation correspondant à cette solution approchée est

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2}\left[\frac{A\,k\,T}{\eta} + \frac{4\,\delta^3 g}{3}\right]\sum_{j=1}^{j=i-1} N_j N_{i-j} - \left(\frac{A\,k\,T}{\eta} + \frac{4\,\delta^3 g}{3}\right) N_i \sum_{j=1}^{j=\Lambda} N_j - \frac{i-1}{\tau} N_i + \frac{2}{\tau}\sum_{j=i+1}^{j=\Lambda} N_j$$

qui ne diffère de celle exprimant $d\,N_i/dt$ en absence de gradient de vitesse que par le remplacement de AkT/η par

$$\frac{A\,k\,T}{\eta} + \frac{4\,\delta^3}{3} g = \frac{A\,k\,T}{\eta}(1 + S\,g).$$

Les valeurs approchées de la turbidité dans les trois cas envisagés précédemment sont donc respectivement de la forme:

$$K = K_o (1 + S g)^{\frac{1}{2}} , \qquad K' = K'_o (1 + S g)^{\frac{1}{6}}$$

et

$$K'' = K''_o (1 + S g)^{-\frac{1}{6}} .$$

3° *Particules dissymétriques avec interaction*

Dans le cas de particules très dissymétriques le calcul de la turbidité dynamique présente de grandes difficultés. On est obligé de se limiter à une interprétation qualitative des résultats expérimentaux. Pour de tels systèmes, non seulement l'écoulement peut favoriser la formation d'agrégats en accroissant le nombre de collisions, mais il a également pour conséquence, par effet d'orientation, d'accroître l'efficacité des collisions. Plus précisément, l'écoulement accroissant le degré de parallélisme des particules en suspension d'autant plus que g est plus grand, lorsque, par suite du mouvement brownien de translation, deux particules se rencontrent, la probabilité pour qu'elles fassent entre elles un petit angle est augmentée et, par conséquent, leur surface de contact est en moyenne plus grande que lorsqu'elles sont distribuées au hasard. Il en résulte que, dans le cas de particules non chargées, leur énergie d'interaction au contact, due aux forces de London, se trouve accrue et que la durée de vie moyenne de l'agrégat formé est plus grande. Bien plus, cet accroissement de la proportion de particules faisant entre elles un petit angle au moment de leur collision permet la formation d'agrégats dans le cas de suspensions qui sont stables au repos. C'est le cas, en particulier de suspensions de polyélectrolytes à particules allongées. Par effet de charge, ces particules se repoussent et, même si certaines particules ont une énergie cinétique suffisante pour qu'une collision se produise, lorsque leurs directions sont quelconques, l'énergie de répulsion ionique de l'énsemble des particules qui se sont rencontrées est supérieure à l'énergie d'attraction due aux forces de dispersion qui se manifestent entre les petits éléments de surface venus au contact l'un de l'autre, et il n'y a pas d'agrégation. Il peut en être tout autrement si les particules qui arrivent en contact sont parallèles ou presque. A défaut d'un calcul rigoureux, on peut le voir par un raisonnement approché (62).

Dans le cas de deux bâtonnets parallèles distants de L, par exemple, l'énergie de répulsion due aux interférences des atmosphères ioniques est de la forme

$$W_r = C\, e^{-\frac{2L}{a}} ,$$

où a est l'épaisseur de la couche double diffuse, tandis que l'énergie d'attraction due aux forces de dispersion est de la forme

$$W_a = C' \frac{l^4}{L^4} ,$$

l étant le diamètre des bâtonnets. Les lois de variation de ces énergies en fonction de L étant très différentes, on peut, avec des valeurs convenables de la concentration saline, avoir

$$|W_a (L)| < |W_r (L)|$$

pour $L > \mathfrak{L}$ et

$$|W_a (L)| > |W_r (L)|$$

pour $L < \mathfrak{L}$,
d'où en particulier

$$|W_a (l)| > |W_r (l)|$$

pour les bâtonnets au contact l'un de l'autre. Si on assimile une particule très dissymétrique à une succession de q éléments constitués chacun par un court bâtonnet, lorsqu'il y a choc entre deux telles particules, deux cas se présentent: si les particules font entre elles un angle notable, on a, pour le plus grands nombre des q^2 couples d'éléments

$$|W_a| < |W_r| ,$$

d'où répulsion entre les particules; si elles font entre elles un angle faible, il y a prédominance des couples d'éléments pour lesquels

$$|W_a| > |W_r|$$

et il y a formation d'un agrégat. L'accroissement du nombre d'agrégats en fonction du gradient de vitesse entraîne une variation de la turbidité mais le calcul en est difficile.

4° *Changement d'état par écoulement*

Pour certains systèmes présentant de la turbidité dynamique il est difficile d'envisager des agrégats bien définis. C'est ce qui se passe, par exemple, avec des huiles ou des solutions concentrées de savons en présence de sels. Pour étudier la turbidité de tels systèmes, il est préférable d'envisager des fluctuations de densité ainsi que dans la théorie de la diffusion initialement proposée pour les liquides par Einstein (115) et qui conduit à la relation

$$K = \frac{32\pi^3}{3} \frac{1}{\lambda^4} \frac{k T}{\varkappa} \left(\mu \frac{\partial \mu}{\partial p}\right)^2 ,$$

μ étant l'indice du liquide, p la pression hydrostatique et $\varkappa$ la compressibilité; Debye a étendu cette relation aux solutions (116, 117) en y introduisant la pression osmotique P:

$$K - K_o = \frac{32\pi^3}{3} \frac{\mu_o^2 (\mu - \mu_o)^2}{\lambda^4} \frac{1}{c \dfrac{\partial}{\partial c}\left(\dfrac{P}{k T}\right)} ,$$

c étant la concentration de la substance dissoute, μ l'indice de la solution, μ_o celui

du solvant et K_o la turbidité à concentration nulle.

Le calcul direct de l'action du gradient de vitesse sur les fluctuations n'est pas simple. On peut toutefois obtenir une expression approchée de la turbidité en fonction du gradient de vitesse lorsque l'écoulement entraîne des variations du volume spécifique, ainsi que cela se produit quand l'écoulement d'un système y provoque des changements d'état d'ordre supérieur, ou même de 1° ordre (59, 63, 64).

En posant en première approximation que l'indice μ du système qui s'écoule est inversement proportionnel au volume spécifique Φ, ($\mu = f/\Phi$), la relation d'Einstein prend la forme

$$K = -\frac{32\pi^3}{3}\frac{f^4}{\lambda^4}\frac{k\,T}{\Phi^5}\frac{\partial\Phi}{\partial p}.$$

Le problème de la variation de Φ en fonction de g, pour un système présentant des changements d'état par écoulement, est pratiquement insoluble dans le cas général. Par contre, il a été traité complètement (60, 63) dans le cas particulier de l'écoulement des couches monomoléculaires. Le calcul peut être étendu assez aisément à un système volumique dans le cas schématique suivant: écoulement laminaire plan de gradient g; système constitué d'éléments cinétiques de symétrie sphérique, tous identiques, de masse m et dont l'équidistance moyenne est r_1 lorsque le système est au repos; possibilité sous l'action de l'écoulement de condensations locales où l'équidistance moyenne des éléments cinétiques de masse m est réduite à

$$r_2 < r_1.$$

A l'échelle submicroscopique, le système en mouvement se trouve ainsi constitué par un mélange de deux microphases où les éléments cinétiques, que nous appelerons particules pour simplifier, sont respectivement dans les états 1 et 2. Soit $W(r)$ l'énergie d'interaction entre une particule et l'ensemble de ses voisines distantes de r. On admet comme processus d'écoulement le mécanisme proposé par Eyring (27, 28). On peut établir les résultats suivants (60, 63).

La probabilité ω pour qu'une particule initialement dans l'état 1 et écartée de sa position d'équilibre lors de l'écoulement n'ait pas repris sa position normale au bout du temps $1/g$ est

$$\omega \simeq \exp.\left[-\frac{1}{0{,}94\,r_1\,g}\sqrt{\frac{k\,T}{2\pi m}}\;e^{-\frac{W(0{,}94\,r_1)}{k\,T}}\right].$$

La probabilité ψ pour qu'une particule ainsi perturbée ne revienne pas dans l'état 1 mais participé à une condensation dans l'état 2 est

$$\psi \simeq e^{-\frac{W(r_2)-W(0{,}94\,r_1)}{W(0{,}94\,r_1)-W(r_1)}}.$$

La probabilité ξ pour que cette particule soit encore dans l'état 2 au bout du temps $1/g$ est

$$\xi \simeq \exp.\left[-\frac{1}{g\,r_2}\sqrt{\frac{k\,T}{2\pi m}}\;e^{-\frac{W(r_2)}{k\,T}}\right].$$

Il en résulte: 1_0 — Si Φ_1 est le volume spécifique pour des particules dans l'état 1 au repos, leur volume spécifique en mouvement est

$$\Phi'_1 \simeq (1 + 0{,}07\,\omega)\,\Phi_1$$

2_0 — Si à l'instant zero et au repos toutes les particules sont dans l'état 1, aprés t secondes d'écoulement sous le gradient g, il y en a dans l'état 2 la fraction

$$\mathfrak{z}(t) \simeq \psi\,\xi\,\frac{[\xi(1-\psi)]^{gt}-1}{\ln\xi(1-\psi)}.$$

3_0- Le volume spécifique Φ du système, qui est au repos $\Phi = \Phi_1$ par hypothèse, prend au bout d'un temps t sous le gradient g, la valeur

$$\Phi \simeq (1 + 0{,}07\,\omega)\,\Phi_1 + \\ + \psi\,\xi\,\frac{[\xi(1-\psi)]^{gt}-1}{\ln\xi(1-\psi)}[\Phi_2 - (1 + 0{,}07\,\omega)\,\Phi_1].$$

On peut donc calculer complètement, pour des valeurs quelconques de g et t, la turbidité si on connait Φ_1, Φ_2, $\partial\Phi_1/\partial p$, $\partial\Phi_2/\partial p$ et les énergies d'interaction W. Pour chaque valeur du gradient, lorsque t augmente, le volume spécifique décroît et tend vers la valeur

$$\Phi_g = \left[1 + \frac{\psi\,\xi}{\ln\xi(1-\psi)}\right](1 + 0{,}07\,\omega)\,\Phi_1 - \frac{\psi\,\xi}{\ln\xi(1-\psi)}\Phi_2.$$

Pour voir comment cet état stationnaire varie avec g, remplaçons ω et ξ par leurs valeurs respectives; en posant

$$\alpha = \frac{1}{0{,}94\,r_1}\sqrt{\frac{k\,T}{2\pi m}}\;e^{-\frac{W(0.94\,r_1)}{k\,T}},$$

$$\beta = \frac{1}{r_2}\sqrt{\frac{k\,T}{2\pi m}}\;e^{-\frac{W(r_2)}{k\,T}}$$

et

$$ln\,(1-\psi) = \gamma,$$

il vient

$$\Phi_g = \Phi_1\left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{\alpha}{g}}\right) + \\ + \psi\,\frac{e^{-\frac{\beta}{g}}}{\gamma - \frac{\beta}{g}}\left[\Phi_1\left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{\alpha}{g}}\right) - \Phi_2\right].$$

Lorsque $g = 0$.

$$\Phi_g = \Phi_1.$$

Lorsque $g \to \infty$, $\Phi_g \to \Phi_1 + R$, avec

$$R = \frac{\psi}{\gamma}(\Phi_1 - \Phi_2) + 0{,}07\left(1 + \frac{\psi}{\gamma}\right)\Phi_1.$$

On a

$$-1 \leq \psi/\gamma \leq 0.$$

Si Φ_1 est suffisamment plus grand que Φ_2, R est négatif et Φ est fonction décroissante de g. Si Φ_1 et Φ_2 sont voisins, Φ_g peut être presque invariant ou croître légèrement selon les valeurs de ψ. D'autre part

$$\frac{\partial\Phi_g}{\partial p} = \frac{\partial\Phi_1}{\partial p}\left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{\alpha}{g}}\right)\left(1 + \psi\,\frac{e^{-\frac{\beta}{g}}}{\gamma - \frac{\beta}{g}}\right) - \\ - \frac{\partial\Phi_2}{\partial p}\,\psi\,\frac{e^{-\frac{\beta}{g}}}{\gamma - \frac{\beta}{g}}.$$

$\partial \Phi_1/\partial p$ et $\partial \Phi_2/\partial p$ sont tous les deux négatifs et en général

$$\left|\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right| < \left|\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right|.$$

Lorsque $g = 0$, $\partial \Phi_g/\partial p = \partial \Phi_1/\partial p$.

Lorsque $g \to \infty$,

$$\partial \Phi_g/\partial p \to \partial \Phi_2/\partial p + \partial R/\partial p.$$

Pour $|\partial \Phi_1/\partial p|$ suffisamment plus grand que $|\partial \Phi_2/\partial p|$, $\partial R/\partial p$ est positif et $\partial \Phi_g/\partial p$ est fonction croissante de g. Pour $\partial \Phi_2/\partial p$ et $\partial \Phi_2/\partial p$ voisins, $\partial \Phi_g/\partial p$ peut être presque invariant ou décroître légèrement selon les valeurs de ψ.

Puisque les états 1 et 2 sont relatifs à une même substance, les conditions Φ_1 nettement plus grand que Φ_2 et $\partial \Phi_1/\partial p$ nettement plus grand que $\partial \Phi_2/\partial p$ sont généralement satisfaites en même temps. Il en résulte que dans presque tous les cas $-1/\Phi_g\ \partial \Phi_g/\partial p$ varie assez peu. D'ailleurs, en supposant en première approximation R et $\partial R/\partial p$ relativement petits devant Φ_1 et $\partial \Phi_1/\partial p$, on a, pour g infini

$$-\frac{1}{\Phi_g}\frac{\partial \Phi_g}{\partial p} \sim -\frac{1}{\Phi_1}\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\left(1 - \frac{R}{\Phi_1}\frac{\frac{\partial R}{\partial p}}{\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}}\right) \simeq -\frac{1}{\Phi_1}\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}$$

puisque $R < 0$ et $\partial R/\partial p > 0$.

Il s'en suit qu'en gros la turbidité K varie en fonction de g comme Φ_g^{-4}, donc croît assez rapidement avec g. Nous en verrons plus loin quelques exemples expérimentaux.

IV. Applications de la biréfringence et de la turbidité dynamiques à quelques problèmes rhéologiques

Nous allons maintenant examiner succinctement quelques exemples d'application des données précédentes à l'étude des écoulements et des processus rhéologiques.

1° *Régime d'écoulement et effet Maxwell*

De même que les mesures de photoélasticité donnent des renseignements très importants sur la distribution des tensions et des déformations dans les solides transparents (par exemple 118 à 120), l'étude de la biréfringence d'écoulement de systèmes fluides permet d'obtenir de nombreuses informations sur le régime d'écoulement et, en particulier, sur la distribution des gradients de vitesse. On a vu que, pour un système donné présentant l'effet Maxwell, mais dans lequel l'écoulement ne provoque ni changement d'état de dispersion ni changement de phase, l'angle d'extinction χ et la biréfringence d'écoulement Δ sont uniquement fonction du gradient de vitesse (la température étant maintenue constante). Ainsi, si l'on dispose d'une suspension assez bien monodisperse de bâtonnets rigides et si on la soumet à un écoulement laminaire, les variations de χ et de Δ d'un point à l'autre du système renseignent sur les variations du gradient de vitesse, et on peut résoudre de la sorte certains problèmes d'hydrodynamique. C'est par un procédé de ce genre que Wayland (121) a étudié la distribution des gradients de vitesse dans l'entrefer d'un viscosimètre de type Couette. On a vu, en effet, que

$$\chi = X(\sigma, p) \quad \text{et} \quad \Delta = Y(\sigma, p),$$

d'où, lorsque e, D et p sont constants

$$d\chi = s(g)\, dg \text{ et } d\Delta = t(g)\, dg;$$

au voisinage d'un gradient donné, $d\chi$ et $d\Delta$ sont proportionnels à dg. Comme $s(g)$ et $t(g)$ sont des fonctions décroissantes de g, c'est dans la région des faibles gradients que cette méthode d'examen des variations de g est la plus sensible. Dans le cas de particules déformables, on a également pour les petits gradients $d\chi$ et $d\Delta$ proportionnels à dg.

Dans le cas de systèmes à viscosité élevée et présentant une forte biréfringence dès les faibles valeurs du gradient de vitesse, (pour des solutions concentrées de savon par exemple), la grande sensibilité de Δ aux variations de g permet d'observer des anomalies dans des écoulements que l'on s'attendrait à trouver laminaires et de gradient constant. C'est ainsi qu'on peut constater que, dans certains cas, un écoulement plan n'est plus rigoureusement laminaire pour des valeurs du gradient considérablement plus petites que le gradient critique de turbulence hydrodynamique. On observe ce qu'on peut appeler d'une façon imagée de la «turbulence optique» (59, 64). A partir d'une certaine valeur, en général assez faible, du gradient de vitesse, l'angle d'extinction devient de plus en plus difficile à déterminer. A chaque instant les couleurs d'interférence de la lumière transmise sont différentes d'un point du champ d'observation à l'autre, et, en chaque point, varient très rapidement au cours du temps. Ce comportement optique prouve que l'on est en présence d'importantes fluctuations dans le temps et dans l'espace du gradient de vitesse; ce n'est qu'en moyenne que l'écoulement est laminaire et de gradient de vitesse constant.

Remarquons que les systèmes qui présentent de la turbulence optique présentent souvent également une légère thixotropie, ce qui suggère qu'on a peut-être affaire à une turbulence de structure (122, 123). D'ailleurs, il y a fréquemment un parallélis-

me étroit entre le comportement rhéologique et le comportement optique; ainsi, pour certains systèmes ternaires non newtoniens et présentant de la biréfringence d'écoulement (par exemple: laurate de potassium + chlorure ou carbonate de potassium + eau), si on fait varier leur composition de façon continue et si l'on porte sur le diagramme de composition du mélange les valeurs de la viscosité et de l'angle d'extinction pour un gradient de vitesse donné, on constate une identité à peu près totale entre les lignes d'égale viscosité et celles d'égal angle d'extinction (59, 64). De plus, on constate une correspondance assez nette entre les divers types de courbes η (g) et les divers types de courbes χ (g) et Δ (g). Des constations analogues ont été faites avec les savons d'aluminium et les gels de gelatine (94, 124, 125). Dans le cas de systèmes viscoélastiques d'oléate de potassium des relations empiriques entre le module d'élasticité et l'angle d'extinction ont été proposées (126).

2° *Viscosité des suspensions et interactions*

Nous allons montrer maintenant quels renseignements la biréfringence d'écoulement peut procurer sur les interactions qui interviennent dans les phénomènes de viscosité.

La théorie de la viscosité des suspensions de particules dissymétriques indéformables, ainsi qu'elle a été développée par Jeffery (128) et Peterlin (76) implique l'indépendance des mouvements des unités cinétiques, donc l'absence d'interaction entre les particules en suspensions. Il en résulte l'invariance, en fonction de la concentration, de la viscosité réduite η_{sp}/c (les valeurs de η_{sp} étant extrapolées à gradient de vitesse nulle). L'expérience montre que dès que les concentrations ne sont plus très petites, les perturbations de l'écoulement ne sont plus négligeables et que η_{sp}/c croît avec c. C'est surtout l'aspect hydrodynamique de cet effet de concentration qui a été étudié par de nombreux auteurs (voir par exemple 128 à 138) bien que parfois ait été pris en considération l'effet des empêchements stériques (139) et des interactions solvant-soluté (140). Toutefois, les résultats ainsi obtenus, — qui se limitent en pratique au calcul des premiers termes d'un développement en série —, ne sont plus valables lorsque les concentrations deviennent notables, et surtout, même aux faibles concentrations, lorsqu'on a affaire à des particules pouvant présenter entre elles de très fortes interactions, comme c'est le cas avec les polyélectrolytes. Une tentative a été faite récemment par Butler et ses collaborateurs en introduisant les interactions électrostatiques (141); malgré les hypothèses simplificatrices introduites, l'accord qualitatif avec les résultats expérimentaux est assez satisfaisant dans le cas des acides nucléiques. D'ailleurs, l'action des sels sur la viscosité et sur la biréfringence d'écoulement des électrolytes colloïdaux met en évidence le rôle primordial joué par les interactions entre particules dans les phénomènes rhéologiques.

Il semble par suite qu'il y ait intérêt, d'une façon plus générale, à étendre au cas des suspensions la théorie de la viscosité de Eyring (27 à 29) ainsi que cela a été récemment tenté dans le cas de solutions concentrées de hauts polymères (35). Le calcul complet est en cours mais on peut dès maintenant en donner les grandes lignes; les principes en sont d'ailleurs les mêmes que ceux qui ont permis le calcul de la viscosité superficielle des couches monomoléculaires diluées (65, 142).

En désignant par N le nombre de particules par cm³ et par $\Delta\mathfrak{F}$ l'énergie libre d'activation d'écoulement visqueux, la viscosité de la suspension est de la forme

$$\eta = N h e^{\frac{\Delta\mathfrak{F}}{kT}}$$

avec h constante de Planck et k constante de Boltzmann. Par suite de l'additivité des énergies d'activation, on peut écrire

$$\Delta\mathfrak{F} = \Delta\mathfrak{F}_c + \Delta\mathfrak{F}_s$$

où $\Delta\mathfrak{F}_s$ est relatif au solvant et $\Delta\mathfrak{F}_c$ aux particules en suspension. De plus, dans $\Delta\mathfrak{F}_c$ on peut distinguer un terme $\Delta\mathfrak{F}_T$ relatif à la translation des particules et un terme $\Delta\mathfrak{F}_R$ relatif à leur rotation. D'où

$$\Delta\mathfrak{F} = \Delta\mathfrak{F}_s + \Delta\mathfrak{F}_R + \Delta\mathfrak{F}_T.$$

Le calcul précis de chacun de ces termes est assez délicat et on est contraint d'introduire certaines hypothèses simplificatrices dont la discussion sort du cadre du présent article. $\Delta\mathfrak{F}_s$ peut en général être calculé en première approximation à partir de considérations d'hydrodynamique; par contre $\Delta\mathfrak{F}_R$ et $\Delta\mathfrak{F}_T$ sont fonction non seulement des dimensions des particules mais des interactions entre elles et avec le solvant et de l'organisation structurale de la solution. Dans la pratique, plusieurs de ces paramètres sont inconnus et souvent les mesures de viscosité sont effectuées en vue de

déterminer certains d'entre eux. Des tentatives ont été faites pour séparer les termes de rotation des termes de translation, par exemple en ayant recours à des mesures de constantes diélectriques (143) ou de relaxation optique (144).

Lorsqu'on a affaire à une suspension de particules dissymétriques rigides dont la taille est indépendante de la concentration (donc en absence d'équilibre d'agrégation spontanée), les mesures de biréfringence d'écoulement permettent de déterminer une des grandeurs qui interviennent dans le calcul de $\Delta\mathfrak{F}_R$. En effet, nous avons vu qu'en présence d'interaction la valeur de l'angle d'extinction est reliée à celle de la constante de diffusion de rotation apparente $D\ (c)$ et qu'on peut exprimer celle-ci en fonction de la barrière de potentiel U qu'une particule doit franchir pour effectuer une rotation sur elle-même et de la constante de diffusion de rotation vraie, c'est-à-dire celle que l'on obtient lorsque la concentration tend vers zéro. Il en résulte que, si pour un gradient de vitesse donné g, on construit une courbe $\chi\ (c)$, on peut en déduire $D\ (c)$ et par suite $U\ (c)$. Comme en cours d'écoulement la durée moyenne de passage du centre de gravité d'une particule d'une position d'équilibre à la position d'équilibre voisine est $1/g$ et que la période de rotation (110) de particules de rapport d'axe p est

$$T \simeq \frac{2\pi p}{g},$$

le terme dominant de $\Delta\mathfrak{F}_R$ est $U\ (c)/2\ \pi\ p$. Les mesures de biréfringence d'écoulement permettent donc d'obtenir l'ordre de grandeur de $\Delta\mathfrak{F}_R$ dès que l'on connaît p (déduit, par exemple, de la valeur de la viscosité intrinsèque). Comme on peut calculer approximativement $\Delta\mathfrak{F}_s$ et que les mesures de viscosité donnent $\Delta\mathfrak{F}$ on est ainsi en mesure d'avoir l'ordre de grandeur de $\Delta\mathfrak{F}_T$ et, par suite, d'évaluer les interactions entre les particules. Le calcul numérique de U a été effectué pour des solutions de virus de la mosaïque du tabac (62, 82) et d'acides nucleïques (145).

3° *Changements de structure*

De nombreux auteurs ont insisté sur la corrélation qu'il y a entre la structure d'un système et ses propriétés rhéologiques (voir par exemple 164 à 171). Nous avons insisté sur le fait que très souvent il y a modification plus ou moins réversible de la structure au cours de l'écoulement. Il en résulte qu'en absence d'autres informations, il est en général difficile, aussi bien de prévoir le comportement rhéologique d'un système d'après ses propriétés au repos que de déduire de ses propriétés rhéologiques des renseignements précis sur sa structure au repos. Or nous avons vu que toute modification d'un système transparent provoquée par l'écoulement a des répercussions sur sa biréfringence et sa turbidité dynamique. L'étude de ces propriétés optiques permet donc d'obtenir des données qui rendent possible une meilleure compréhension du comportement rhéologique. Nous allons en donner quelques exemples.

a) Effet d'orientation

Les changements de transparence sous l'effet d'un champ magnétique ont été étudiés expérimentalement dans le cas de suspensions dans l'huile de particules de graphite (146 à 148). L'apparition de turbidité sous l'action d'un champ électrique a été étudiée par Winsor (149) dans le cas de solutions aqueuses d'électrolytes colloïdaux. Comme dans ce cas le champ agit surtout en provoquant la migration des micelles, il n'est pas certain qu'on ait affaire à un effet d'orientation, mais peut-être plutôt à un déplacement d'équilibre de phase à l'échelle microscopique. Les systèmes étudiés sont des solutions aqueuses de tétradécane-7-sulfate de sodium et de potassium, de pentadécane-8-sulfate de sodium et de mélanges de chlorure de cyclohexylammonium et de undécane-3-sulfate de sodium. Il est également probable que la turbidité dynamique observée par Vorländer (150) avec des corps tels que la methyl-p-tolylcétone et le benzoate de benzyle n'est pas due à un effet d'orientation mais bien plutôt à un changement d'état provoqué par l'écoulement.

Dans les effets d'orientation, on peut également classer les variations d'absorption que l'on observe lorsque des particules dissymétriques en suspension présentent du dichroïsme; ce phénomène a été étudié par Foster et ses collaborateurs (151, 152) dans le cas des complexes d'iode et d'amylose.

b) Effet d'agrégation

Lorsque l'écoulement d'une suspension provoque l'agrégation de ses particules, il en résulte une déformation des courbes

χ (g) qui, le plus souvent, prennent l'allure de courbes en S avec, dans certains cas, une chute très brusque de l'angle d'extinction dans un intervalle étroit de gradient de vitesse. Le phénomène est très net avec des solutions de protéines dénaturées par chauffage en présence d'ions métalliques divalents, dans le cas de l'agrégation bout à bout (par exemple, avec une solution de 0,38% de serumalbumine à p_H 7 dans SO_4Na_2 $M/200$, pour $g = 1190$ sec^{-1}, on a $\chi = 42^0$ et pour $g = 3570$ sec^{-1}, $\chi = 31^05$) ou avec des solutions de virus de la mosaïque du tabac en présence de dodecylsulfate de sodium (58) dans le cas de l'agrégation latérale. Ce sont vraisemblablement de tels processus qui expliquent les anomalies trouvées par Donnet pour la biréfringence d'écoulement des sols de pentoxyde de vanadium (153). Avec de tels systèmes, les variations de χ avec g ne sont plus réversibles; c'est ainsi que pour une solution contenant 0,025% de virus de la mosaïque du tabac et 0,05% de dodécylsulfate de sodium à p_H 5, $\chi = 21^025$ pour $g = 447$ sec^{-1} si le système était antérieurement au repos, tandis que si le système est soumis pendant quelques minutes à un gradient de 3570 sec^{-1}, la valeur de χ pour $g = 447$ sec^{-1} est désormais 17°75.

C'est surtout par l'accroissement de turbidité que se manifeste l'agrégation par écoulement. C'est ce phénomène qui a permis à Mason une étude systématique de la floculation des fibres de cellulose dans des suspensions en écoulement (154 à 156). L'agrégation par effet du mouvement est très nette dans le cas des complexes cuivre-cystine (157). Elle est également très fréquente avec les solutions de virus de la mosaïque du tabac en présense d'électrolytes colloïdaux (58) et surtout avec les solutions de protéines dénaturées par chauffage modéré en présence d'ions métalliques mono- et bivalents, ou à température ordinaire en présence d'ions trivalents (57). Selon les cas d'espèces, la turbidité croît régulièrement lorsque le gradient de vitesse augmente, ou bien il y a accroissement très rapide de l'opacité dans un domaine étroit de gradient. Egalement selon les cas d'espèce, la variation de turbidité est réversible en fonction du gradient de vitesse ou bien le trouble est définitif après écoulement. L'étude de chaque cas donne des indications sur les dimensions des agrégats formés et sur l'intensité des interactions entre les particules.

c) Déformation et rupture de particules ou d'agrégats

Nous avons vu plus haut que certaines théories de la biréfringence d'écoulement font intervenir les déformations de petite amplitude dont les particules en écoulement sont le siège. Ce ne sont pas ces déformations que nous envisagerons ici, mais des déformations de bien plus grande amplitude. Les modifications de structure provoquées par l'écoulement peuvent en effet se manifester par une déformation importante des particules ou même leur rupture. Le problème a été complètement traité dans le cas des hauts polymères (158) et à fait l'objet d'études expérimentales précises pour des gradients de vitesse élevés (159). Dans le cas de particules très dissymétriques mais de grande taille susceptibles d'être déroulées dans un écoulement de faible gradient de vitesse, il y a assez peu de données. Cet accroissement de la dissymétrie hydrodynamique des grandes particules se manifeste par une forme en S de la courbe χ (g), ainsi que nous l'avons observé avec des solutions de serumalbumine légèrement chauffées en absence d'électrolyte. Par exemple, avec une solution de 2% à p_H 6,7 chauffée 10 minutes à 70°, pour $g = 447$ sec^{-1}, $\chi = 44°5$; pour $g = 1190$ sec^{-1}, $\chi = 40°5$; pour $g = 3570$ sec^{-1}, $\chi = 33°5$ et pour $g = 9900$ sec^{-1}, $\chi = 25°5$, ce qui correspond à un passage de 1300 à 2000 Å de la longueur moyenne des particules dans l'intervalle de gradient 450 — 1200 sec^{-1}. Dans ce cas, contrairement à ce qui se passe lorsque la forme en S de la courbe est due à l'agrégation par mouvement, les variations de χ en fonction de g sont réversibles.

Nous avons déjà signalé la possibilité de la destruction sous gradient élevé d'agrégats formés par l'action des faibles gradients. Ce processus se manifeste par la non réversibilité de la courbe χ (g). Il a été surtout étudié pour les suspensions du complexe virus de la mosaïque du tabac + dodecylsulfate de sodium (58). C'est ainsi que pour une solution contenant, à p_H 5, 0,025% de virus de la mosaïque du tabac et 0,01% de dodecylsulfate de sodium, l'angle d'extinction pour $g = 1190$ sec^{-1} est 10°25 ou 11°25 selon que le système n'a pas été soumis antérieurement à un gradient plus élevé ou qu'il a été maintenu quelques minutes sous un gradient de 9900 sec^{-1}. Il y correspond des agrégats de 6350 Å de

longueur moyenne et dont les diamètres moyens ont respectivement 690 et 350 Å.

La rupture de grosses particules rigides peut s'observer lorsqu'on les soumet à des gradients assez élevés. Dans ce cas encore, les variations de l'angle d'extinction avec le gradient de vitesse ne sont pas réversibles. C'est ce qui se produit avec des particules de virus de la mosaïque du tabac (58) et de protéines dénaturées (57). Par exemple, pour une solution ancienne et très agrégée de 0,008 % de virus de la mosaïque du tabac, à p_H 4,85, la valeur de l'angle d'extinction pour $g = 132$ sec^{-1} peut varier entre 3° et 15° selon le traitement mécanique antérieur (de 3 minutes à 132 sec^{-1} à 30 minutes à 9900 sec^{-1}) ce qui correspond à une décroissance de la longueur moyenne apparente des particules de 25600 à 10800 Å. La détermination de la valeur du gradient pour laquelle il y a rupture des particules permet d'évaluer à partir de la relation de Kuhn (85) leur énergie de cohésion et, par suite, de préciser la nature de leurs liaisons; les valeurs que nous avons trouvées pour ces énergies de liaison varient entre 10^{-14} et 10^{-13} erg. Ce fait a été utilisé, en particulier, dans l'étude du mécanisme de dénaturation des protéines.

d) Changement d'état physique

Lorsque l'état physique d'un système évolue au cours du temps, ses propriétés rhéologiques évoluent conjointement (voir par exemple 172). Il en est évidemment de même pour ses propriétés optiques. C'est ce qui nous a permis d'étudier dans le détail la transformation sol-gel des solutions de gélatine (173). L'influence du gradient de vitesse sur les systèmes en évolution est bien connue, en particulier pour les processus de floculation (109), et nous avons développé dans le présent travail ses conséquences relatives à la turbidité dynamique. Son influence sur la structure d'un système qui n'évolue pas spontanément a été moins étudiée, bien que Gray ait montré que pour un même système le type de comportement rhéologique dépend, dans une très large mesure, de la valeur du gradient de vitesse imposé (125). Ce sont des considérations de ce genre qui nous ont permis (65, 66) d'interpréter des phénomènes rhéologiques en apparence anormaux tels que les effets de paroi (175).

Comme on interprète fréquemment la thixotropie par la rupture et le rétablissement de liaisons faibles entrainant la destruction et la reconstruction d'une structure temporaire (voir par exemple 160 à 163), on saisit l'intérêt qu'il y a à faire une étude optique précise des systèmes thixotropes. Il semble qu'il n'y ait encore qu'un petit nombre de travaux sur cette question. On peut citer l'étude de Titchen (59, 64) sur les solutions concentrées de laurate de potassium. Pour les systèmes faiblement thixotropes, les courbes χ (g) présentent un minimum pour des valeurs du gradient de vitesse qui décroissent quand la thixotropie augmente; les valeurs de ce minimum de χ croissent avec la thixotropie. Pour les systèmes plus fortement thixotropes, l'angle χ n'est plus défini avec précision et ainsi que nous l'avons vu plus haut, ces systèmes présentent de la turbulence optique. Avec certains systèmes (par exemble 24 % de laurate de potassium + 12 % de carbonate de potassium) ce phénomène apparaît dès un gradient de 5 sec^{-1}.

En 1946 nous avons insisté sur le rôle des changements d'état à l'échelle moléculaire dans les processus d'écoulement (142) en développant surtout le cas des couches monomoléculaires. L'étroite parenté entre écoulement et changement de phase dans les systèmes volumiques a été mise en relief par F. H. Müller (176 à 178).

Les variations concomitantes des propriétés optiques des systèmes pour lesquels l'écoulement provoque des changements de phase permettent d'avoir des indications assez précises sur ces derniers et par suite, de mieux saisir les causes des anomalies du comportement rhéologique. Ces phénomènes ont surtout été étudiés dans le cas des solutions concentrées de savon (59, 64) et ils se manifestent principalement par un accroissement très brusque de la turbidité dans un étroit domaine de gradient de vitesse. Pratiquement, à partir d'un certain gradient, la solution devient opaque. Lorsque le gradient de vitesse dépasse peu ce gradient critique, la solution redevient rapidement transparente lorsqu'elle est de nouveau au repos; par contre, si le gradient est nettement supérieur à la valeur critique, il faut souvent plusieurs heures pour que la solution immobile redevienne claire. Les recherches de Titchen ont porté sur le laurate de potassium en présence de chlorure ou de carbonate de potassium. Dans certains cas (par exemple pour 16 % de laurate et 18 % de chlorure) la solution est opaque dès des gradients aussi petits que 13 sec^{-1}.

Van den Berg a observé un comportement analogue pour l'oléate de potassium. Dans l'intervalle de gradient de vitesse dans lequel la turbidité croît très rapidement, on observe une chute brusque de l'angle d'extinction qui devient pratiquement nul (126), ce qui indique une augmentation considérable de la taille des unités cinétiques. De plus, il s'y manifeste parfois un effet de rhéopexie puisqu'on peut observer un accroissement de la viscosité apparente pendant l'écoulement sous gradient constant; toutefois, le plus souvent, les systèmes examinés sont légèrement thixotropes. De même, l'accroissement brusque de la turbidité est fréquemment accompagné d'un notable effet Weißenberg (par exemple, pour 24% de laurate de potassium et 12% de carbonate de potassium).

V. Conclusion

En résumé, l'étude simultanée de la biréfringence et de la turbidité d'un système en écoulement permet d'obtenir des informations sur les processus d'écoulement à l'échelle des unités cinétiques. Elle fournit des indications sur le degré d'indépendance des particules et aide à suivre les perturbations de la structure (orientation, agrégation, dissociation ou changement d'état) en fonction du gradient de vitesse. On peut, par ces méthodes, repérer les irrégularités de régime d'écoulement et trouver les causes de nombreuses anomalies de comportement rhéologique. En apportant des renseignements assez directs sur les changements de l'état de dispersion des constituants d'un système en écoulement, l'étude optique fournit une base expérimentale précise aux recherches sur la corrélation entre l'état de mouvement et la structure des systèmes colloïdaux et, en particulier, contribue à élucider la question de la correspondance entre écoulement et changement de phase.

Zusammenfassung

Untersuchungen der Variation von Doppelbrechung und optischer Trübung in strömenden Systemen erweisen sich als fruchtbare Methode zur Aufklärung der Fließvorgänge im einzelnen. Für kolloide Lösungen steht die Strömungsdoppelbrechung häufig in Zusammenhang mit einem nicht-Newtonschen Verhalten, das eine Folge von Orientierung und Verformung der Teilchen oder der Zerstörung der gesamten Struktur der Lösung ist. Änderungen der optischen Trübung weisen im allgemeinen auf Veränderung des Bindungszustandes zwischen den Teilchen, auf Vergrößerung oder Verkleinerung der kinetischen Einheiten hin. Die Form der Kurven, die den Auslöschwinkel und die Doppelbrechung als Funktion der Geschwindigkeitsgradienten darstellen, hängt von dem Grad der freien Beweglichkeit der Teilchen ab und gibt darüber Auskunft. Die Kurven ermöglichen somit, die in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle aufeinander folgenden Störungen der Flüssigkeitsstruktur zu verfolgen. Die Beobachtung der optischen Turbulenz in konzentrierten Systemen weisen auf Abweichungen von der laminaren Strömung hin, die schon bei viel kleineren Werten des Geschwindigkeitsgradienten auftreten als bei den für das Einsetzen der Turbulenz kritischen. Weiterhin ermöglicht die Untersuchung der Trübungen auch das in kleinsten Bereichen durch Strömung bedingte Auftreten von Zustandsänderungen (Phasen-) festzustellen. Hierdurch kann eine genauere Erklärung von Thixotropie und Rheopexie für gewisse Fälle gegeben werden. Die behandelten Beispiele betreffen hauptsächlich homogene Seife-Salz-Wasser-Mischungen mit mannigfacher Zusammensetzung und Suspensionen von denaturierten Proteinen.

Bibliographie

1) Scheele, W., Kolloid-Z. **115**, 113 (1949).
2) Scheele, W., Z. Naturforschg. **4a**, 433 (1949).
3) Scheele, W. et T. Timm, Kolloid-Z. **120**,103 (1951); **121**, 140 (1951) et **122**, 129 (1951).
4) Weißberg, S. G., R. Simha et S. Rothman, J. Res. Nat. Bur. Stand. **47**, 298 (1951).
5) Tripp, V. W., C. M. Conrad et T. Mares, J. Phys. Chem. **56**, 693 (1952).
6) Schurz, J., Kolloid-Z. **137**, 103 (1954).
7) Scheele, W., Kolloid-Z. **128**, 32 (1952).
8) Mewes, E., Kolloid-Z. **131**, 84 (1953).
9) Jenckel, E., Kolloid-Z. **134**, 47 (1953).
10) Reiner, M., Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
11) Schwaben, R. et H. Umstätter, Kolloid-Z. **118**, 38 (1950).
12) Umstätter, H., et R. Schwaben, Kolloid-Z. **122**, 134 (1951).
13) Scott-Blair, G. W., Kolloid-Z. **124**, 145 (1951).
14) Ferry, J. D. et M. L. Williams, J. Coll. Sci. **7**, 347 (1952).
15) Fromm, H., Kolloid-Z. **126**, 72 (1952).
16) Umstätter, H., Kolloid-Z. **126**, 108 (1952).
17) Groß, B., Kolloid-Z. **131**, 161 (1953); **138**, 65 (1954).
18) Reiner, M., Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 310 (London 1954).
19) Hölder, E., Kolloid-Z. **138**, 19 (1954).
20) Davies, R. O., Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 171 (London 1954).
21) Kirschke, K., R. Schwaben et H. Umstätter, Kolloid-Z. **139**, 125 (1954).
22) Lode, W., Kolloid-Z. **138**, 28 (1954).
23) Volterra, E., Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 73 (London 1954).
24) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11 (1953); **138**, 6 et 20 (1954).
25) Torre, C., Kolloid-Z. **138**, 11 (1954).
26) Feltham, P., British J. Appl. Phys. **6**, 26 (1955).
27) Ewell, R. H. et H.J. Eyring, J. Chem. Phys. **5**, 726 (1937).
28) Moore, W. J. et H. Eyring, J. Chem. Phys. **6**, 391 (1938).
29) Glasstone, S., K. Laidler J. et H. Eyring, The Theory of Rate Processes 477 (New York 1941).
30) Eley, D. D. et D. C. Pepper, Nature **145**, 52 (1944).
31) Powell, R. E. et H. Eyring, Nature **154**, 427 (1944).
32) Green, H. S., Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
33) Telang, M. S., J. Chem. Phys. **17**, 536 (1949).
34) Kubát, J., Kolloid-Z. **134**, 197 (1953); **139**, 60 (1954).
35) Weymann, H., Kolloid-Z. **138**, 41 (1954).
36) Eisenschitz, R., Kolloid-Z. **139**, 38 (1954).
37) Eisenschitz, R. et G. H. A. Cole, Phil. Mag. **45**, 394 (1954).
38) Toms, B. A. et D. J. Strawbridge, Trans. Farad. Soc. **49**, 1225 (1953).
39) Sadron, C., Mem. Lab. Serv. Chim. **30**, 92 (1943).

40) Frith, E. M., Trans. Faraday Soc. **41**, 17 (1945).
41) Kirkwood, J. G. et J. Riseman, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
42) Robinson, J. V., J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1042, (1949).
43) Riseman, J., et J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **17**, 442, (1949).
44) Newman, S., J. Riseman et F. Eirich, Rec. Trav. Chim. **68**, 921 (1949).
45) Newman, S. et F. Eirich, J. Coll. Sci. **5**, 541 (1950).
46) Markovitz, H. et G. E. Kimball, J. Coll. Sci **5**, 115 (1950).
47) Kuhn, H., J. Coll. Sci. **5**, 331 (1950).
48) Riseman, J. et F. R. Eirich, J. Polym. Sci. **5**, 633 (1950).
49) Schoenberg, M. D., J. Riseman et F. R. Eirich, J. Coll. Sci. **5**, 393 (1950).
50) Mooney, M., J. Coll. Sci. **6**, 162 (1951).
51) Rosen, B., P. Kaniath et F. Eirich, Faraday Soc. Discus. **2**, 135 (1951).
52) Harkness, M. L. R. et A. Wassermann, J. Chem. Soc. **1952**, 497.
53) Ogston, A.G, Trans. Faraday Soc. **49**, 1481 (1953).
54) Scheraga, H. A. et L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 179 (1953).
55) Gisekus, H., Kolloid-Z. **138**, 38 (1954).
56) Joly, M., J. Physique **11**, 171 (1950).
57) Joly, M. et E. Barbu, Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 1642 (1949) et **32**, 908 (1950).
58) Joly, M., Biochem. Biophys. Acta. **8**, 134 et 245 (1952).
59) Dervichian, D. G., M. Joly et R. S. Titchen, C. R. 2° Réunion Chimie-Physique 152 (Paris 1952).
60) Joly, M., Kolloid-Z. **126**, 35 (1952).
61) Joly, M., in: Frey-Wissling, Deformation and flow in biological systems 511 (Amsterdam 1952).
62) Joly, M., Kolloid-Z. **126**, 77 (1952).
63) Joly, M., C. R. 2° Réunion Chimie-Physique, 477 (Paris 1952).
64) Dervichian, D. G., M. Joly, et R. S. Titchen, Kolloid-Z. **136**, 6 (1954).
65) Joly, M., Kolloid-Z. **139**, 43 (1954).
66) Joly, M., Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 365 (London 1954).
67) Bondi, A., Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 274 (London 1954).
68) Voet, A., Proc. 1st Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
69) Jacobson, B. et T. C. Laurent, J. Coll. Sci. **9**, 36 (1954).
70) Schreck, C. et R. Wille, Kolloid-Z. **126**, 98 (1952).
71) Caffyn, J. E., Kolloid-Z. **129**, 77 (1952).
72) Schultz-Grunow, F., Kolloid-Z. **138**, 167 (1954).
73) Edsall, J. T., Advances in Colloid Science **1**, 269 (New York 1942).
74) Cerf, R. et H. A. Scheraga, Chem. Rev. **51**, 185 (1952).
75) Joly, M., in: Loiseleur, Techniques de Laboratoire 538 (Paris 1954).
76) Peterlin, A., Z. Physik **111**, 232 (1938).
77) Peterlin, A., et H. A. Stuart, Z. Physik **112**, 1 et 129 (1939).
78) Snellmann, O. et Y. Björnstahl, Kolloid-Beih. **52**, 403 (1941).
79) Scheraga, H. A., J. T. Edsall et J. O. Gadd, J. Chem. Phys. **19**, 1101 (1951).
80) Sadron, C., J. Physique 8, 481 (1937); **9**, 381 (1938).
81) Joly, M., J. Chim. Phys. **48**, 536 (1951).
82) Joly, M., J. Physique **12**, 900 (1951).
83) Joly, M., Trans. Faraday Soc. **48**, 279 (1952).
84) Gans, R., Ann. Physik. **86**, 628 (1928).
85) Kuhn, W., Z. Phys. Chem. **161A**, 1 et 447 (1932).
86) Burgers, J. M., Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938).
87) Kuhn, W. et H. Kuhn, Helv. Chim. Acta **26**, 1394 (1943); **28**, 1533 (1945); **29**, 7 et 609 (1946).
88) Frenkel, J., Act. Phys. Chim. URSS. **19**, **51** (1944).
89) Kramers, H. A., J. Chem. Phys. **14**, 415 (1946).
90) Haller, W., Kolloid-Z. **61**, 26 (1932).
91) Cerf, R., J. Chim. Phys. **47**, 663 (1950); **48**, 59 et 85 (1951).
92) Cerf, R., J. Physique **15**, 145 (1954).
93) Cerf, R., J. Chim. Phys. **52**, 53 (1955).
94) Gray, V. R., Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
95) Bourgoin, D., Résultats non encore publiés.
96) Strutt J. W. (Lord Rayleigh), Phil. Mag. **41**, 107, 274 et 447 (1871).
97) Rayleigh (Lord), Proc. Roy. Soc. A. **90**, 219 (1914).
98) Rocard, Y, Revue Optique **9**, 97 (1930).
99) Mie, G., Ann. Physik. **25**, 377 (1908).
100) Debye, P., Ann. Physik. **30**, 57 (1909).
101) Möglich, F., Ann. Physik. **83**, 609 (1927)
102) Debye, P., J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).
103) Debye, P. et A. M. Bueche, J. Chem. Phys. **18**, 1423 (1950).
104) Doty, P. et R. I. Steiner, J. Chem. Phys. **18**, 1211 (1950).
105) Tonnelat, J., J. Chim. Phys. **47**, 821 (1950).
106) Guinand, S. et J. Tonnelat, J. Chim. Phys. **49**, 481 (1952).
107) Kastler, A., La diffussion de la lumière par les milieux troubles 55 (Paris 1952).
108) Klein, G., Proc. Phys. Soc. **65**, 40 (1952).
109) Smoluchowski, M., Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1918).
110) Trevelyan, B. J., et S. G. Mason, J. Coll. Sci. **6**, 354 (1951).
111) Manley, R. S. J. et S. G. Mason, J. Coll. Sci. **7**, 354 (1952).
112) Frenkel, J., Kinetic theory of liquids (Oxford 1946).
113) Blatz, P. J. et A. V. Tobolsky, J. Phys. Chem. **49**, 77 (1945).
114) Barbu, E. et M. Joly, Faraday Soc. Discuss. **13**, 77 (1953).
115) Einstein, A., Ann. Phys. **33**, 1275 (1910).
116) Debye, P., J. Appl. Phys. **15**, 338 (1944).
117) Debye, P., J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).
118) Frocht, M. M., J. Appl. Phys. **15**, 72 (1944).
119) Jäckel, K., Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).
120) Feucht, W., Kolloid-Z. **139**, 17 (1954).
121) Wayland, J. H., Communication privée.
122) Ostwald, Wo. et R. Auerbach, Kolloid-Z. **38**, 261 (1926).
123) Reiner, M., Kolloid-Z. **39**, 314 (1926).
124) Gray, V. R. et A. E. Alexander, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 9 (1949).
125) Gray, V. R., Nature **164**, 584 (1949).
126) Van der Berg, H. J., Thèse (Leiden 1953).
127) Wippler, C., J. Chim. Phys. **51**, 122 (1954).
128) Jeffery, G. D., Proc. Roy. Soc. A **102**, 161 (1923).
129) Guth, E., Kolloid-Z. **74**, 147 (1936); **75**, 15 (1936).
130) Guth, E. et R. Simha, Kolloid-Z. **74**, 266 (1936).
131) Guth, E. et O. Gold, Phys. Rev. **53**, 322 (1938).

132) Eirich, F. et J. Sverak, Trans. Faraday Soc. B **42**, 57 (1946).
133) Debye, P. et A. M. Bueche, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
134) Eirich, F. et J. Riseman, J. Polym. Sci. **4**, 417 (1949).
135) Simha, R., J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 401 (1949).
136) Simha, R., J. Coll. Sci. **5**, 386 (1950).
137) Simha, R., J. Appl. Phys. **23**, 1020 (1952).
138) Peterlin, A., Proc. 2nd. Int. Rheol. Congress 343 (London 1954).
139) Bruijn, H. de, Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
140) Oldroy, J. G., Proc. Roy. Soc. A. **218**, 122 (1953).
141) Butler, J. A. V., B. E. Conway et D. W. F. James, Trans. Faraday Soc. **50**, 612 (1954).
142) Joly, M., J. Physique **7**, 83 et 112 (1946).
143) Broens, O. et F. H. Müller, Kolloid-Z. **119**, (1950).
144) Gonsalves, V. E., Proc. 1st Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
145) Joly, M. et E. Barbu, Résultats non encore publiés.
146) Stuart, A. H., Eng. **145**, 17 (1938).
147) Stott, F. D. et A. Engel von, Nature **161**, 728 (1948).
148) Stott, F. D., Proc. Phys. Soc. B. **62**, 418, (1949).
149) Winsor, P. A., J. Coll. Sci. **10**, 88 et 101 (1955).
150) Vorländer, D. et P. Specht, Z. Phys. Chem. A. **178**, 93 (1936).
151) Zucker, D., J. F. Foster et G. H. Miller, J. Phys. Chem. **56**, 66 (1952).
152) Foster, J. F. et D. Zucker, J. Phys. Chem. **56**, 170 (1950).
153) Donnet, J. B., J. Chim. Phys. **50**, 363 (1953).
154) Mason, S. G., Pulp. Paper Mag. Can. **49**, 99 (1948).
155) Mason, S. G., TAPPI **33**, 440 (1950).
156) Hubley, C. E., A. A. Robertson et S. G. Mason, Can. J. Res. B **28**, 770 (1950).
157) Kahler, H., B. J. Lloyd et M. Eden, J. Phys. Chem. **56**, 768 (1952).
158) Tsvetkov, V. N. et E. Frisman, Act. Phys. Chim. URSS **20**, 61 (1945).
159) Bestul, A. B., J. appl. Phys. **25**, 1069 (1954).
160) Goodeve, C., Proc. 1st Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
161) Braune, H. et I. Richter, Kolloid-Z. **113**, 20 (1949).
162) Pryce-Jones, J., Kolloid-Z. **129**, 96 (1952).
163) Buzagh, A., Kolloid-Z. **139**, 74 (1954).
164) Scheele, W., N. Ellerbroek N. et I. Friedrich, Kolloid-Z. **114**, 73 (1949).
165) Scheele, W. et T. Timm, Kolloid-Z. **116**, 129 (1950) et **121**, 144 (1951).
166) Jenckel, E., Kolloid-Z. **120**, 160 (1951).
167) Ueberreiter, K. et H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **123**, 84 (1951); **126**, 340 (1952).
168) Grunberg, L., Kolloid-Z. **126**, 87 (1952).
169) Forslind, E., Proc. 2nd. Int. Rheol. Congress 50 (London 1954).
170) Umstätter, H., Kolloid-Z. **139**, 120 (1954).
171) Eisenschitz, R. et A. Suddaly, Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 320 (London 1954).
172) Prakash, S. et P. N. Saxena, Kolloid-Z. **121**, 147 (1951); **128**, 15 (1952).
173) Bourgoin, D. et M. Joly, J. Chim. Phys. **49**, 427 (1952).
174) Bourgoin, D. et M. Joly, Kolloid-Z. **136**, 25 (1954).
175) Toms, B. A., J. Coll. Sci. **4**, 511 (1949).
176) Müller, F. H., Kolloid-Z. **126**, 65 (1952).
177) Müller, F. H. et K. Jäckel, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952).
178) Müller, F. H., Proc. 2nd Int. Rheol. Congress 38 (London 1954).

Diskussion

F. H. Müller (Marburg): In seinem Leipziger Institut zeigte Wo. Ostwald gern dem Besucher eine Flüssigkeit, die beim Rühren und Schütteln in allen Farben schillerte. Die Untersuchungen von Herrn Joly werden in ihrer Weiterführung die Möglichkeit geben, dieses eben genannte komplizierte Phänomen nicht nur zu verstehen, sondern quantitativ zu erfassen.

Sie haben bei einem Vortrag in Köln 1951 (Kolloid-Z. **124**) bei monomolekularen Filmen gezeigt, wie im Strömungsgefälle eine neue „Phase" gebildet werden kann. Hier sind diese Überlegungen auf die Flüssigkeit im kompakten Zustand übertragen. Zugleich sind die optischen Eigenschaften betrachtet. Mir fiel auf, daß für die Trübung K die Potenz, die die Abhängigkeit vom Schergefälle beschreibt, sowohl mit positiven wie negativen Exponenten auftreten kann. Die Trübung kann also mit der Scherung sowohl steigen wie fallen.

M. Joly (Paris): Für mittlere Teilchengrößen nimmt die Trübung mit der Geschwindigkeit zu, für große Teilchen nimmt sie ab. Bei sehr großen Teilchen ist oft Thixotropie anzutreffen. Es bedeutet dies, daß kleinere und mittlere Teilchen durch die Strömung häufig aggregiert werden, größere Teilchen dagegen eher auseinander gerissen. Unsere Versuche wurden ja größtenteils mit Seifenlösungen hoher Konzentration durchgeführt, für die man vornehmlich eine Zunahme der Trübung mit wachsendem Geschwindigkeitsgradienten beobachtet.

F. H. Müller (Marburg): Bei diesen Lösungen werden die Mizellen sicher doch schon in ihrer Form durch das Strömungsgefälle geändert. Ist die Formänderung in Ihren Betrachtungen schon enthalten?

M. Joly (Paris): Nein, nur Aggregation oder Wechsel des Zustandes. Wir haben die Verformungen vernachlässigt, da der verwendete Geschwindigkeitsgradient sehr klein, stets kleiner als 30 sec^{-1} war.

F. H. Müller (Marburg): Haben Sie nicht auch die Trübung ähnlich wie in Hamburg seinerzeit die Viskosität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Seifenlösung aufgezeichnet? Die Parallelität zum Zustandsdiagramm müßte doch in gleicher Weise in Erscheinung treten.

M. Joly (Paris): Da die endgültige Apparatur zur Messung der dynamischen Trübung nicht vollendet ist, haben wir noch keine quantitativen Bestimmungen der Trübungsänderungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, und infolgedessen ist es noch nicht möglich, die Linien gleicher Trübung auf dem Zustandsdiagramm zu zeichnen. Jedoch kann man schon jetzt auf eine strenge Verkoppelung zwischen den Zusammensetzungsbereichen, der dynamischen Trübung und den Viskositätsanomalien schließen.

From the Forest Research Institute, Dehra Dun (India)

Some Aspects of the Rheology of Adhesives and Wood*)

By D. Narayanamurti

With 14 figures in 27 details and 5 tables

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

Rheology plays an important role not only in the application and use of wood but in many processes employed for improving the properties of wood and thus help it in its better utilization. A study of the rheological properties of wood under a wide variety of conditions can be expected to increase our fundamental knowledge in this subject and indicate the part played by cellulose, lignin and other constituents of wood and also help to explain such phenomena like creep, etc. In the kiln drying of wood a knowledge of these properties will help in devising the most appropriate schedules to avoid collapse, etc. Similarly in the bending of wood and other moulded products, the manufacture of plywood, compressed wood, compreg, the swelling of wood under restraint (which has many practical applications) etc., as also in the manufacture of wood plastics, and tempering of hard boards rheological phenomena play an important part and help in the release of stresses and thus assist in improving the products.

In the field of adhesives, which have helped us to extend the use and applications of wood, rheological considerations play a very important role. If the adhesive is too thick it may be difficult to spread. If thin it may penetrate and create starved joints. Thus thixotropic behaviour in an adhesive — thin while brushing and viscous afterwards — may help. Also with correct viscosity, chain segments may approach quite closely the interface. Thus rheological phenomena are to be taken into account in the application, development of tack, setting and behaviour of the hardened adhesive. It is therefore easy to realise the importance of studies on the rheology of adhesives and wood both from theoretical as well as practical considerations.

During the past few years the author and his collaborators have been engaged on certain aspects of the subject and this note deals with some of the results obtained. These include: (a) The rheological changes taking place in adhesive systems, including the setting time of adhesives, (b) properties of adhesive gels and films and (c) some rheological properties of wood.

*) Vortrag, angemeldet für die 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

1. *Rheological changes in adhesive systems and setting time of adhesives.*

In these studies two different types of viscometers were employed, viz. the Couette rotating type of viscometer and the penetro-viscometer [vide Bikermann (7)], the adhesives investigated being mainly casein glue and a commercial variety of resorcinol-formaldehyde adhesive. The viscosity time curve of casein glue (vide fig. 1) could be divided into five parts, viz. a comparatively flat portion where the viscosity changes only slowly, a steep rising portion indicating rapid increase in viscosity, a sharp decline followed by a second comparatively flat portion and finally a rising curve leading to gel formation. The shape of the curve suggests that the casein molecule gets unfolded slowly, to be followed by greater speed with increased viscosity, then breaks into smaller chains (with consequent reduction in viscosity) which later combine to a network. In the early stages the system is almost Newtonian but it later becomes non-Newtonian with a yield value. The influence of various factors was studied with interesting results. Soaking the casein was found to increase

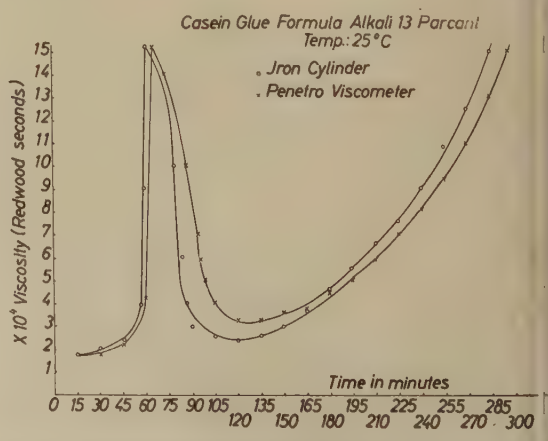

Casein Glue Formula Alkali 13 Percent
Temp.: 25°C
. Jron Cylinder
. Penetro Viscometer
X 10³ Viscosity (Redwood seconds)
Time in minutes
0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150 165 180 195 210 225 240 255 270 285 300

Fig. 1. Comparison of the viscosity values obtained with the Couette and penetro-viscometers

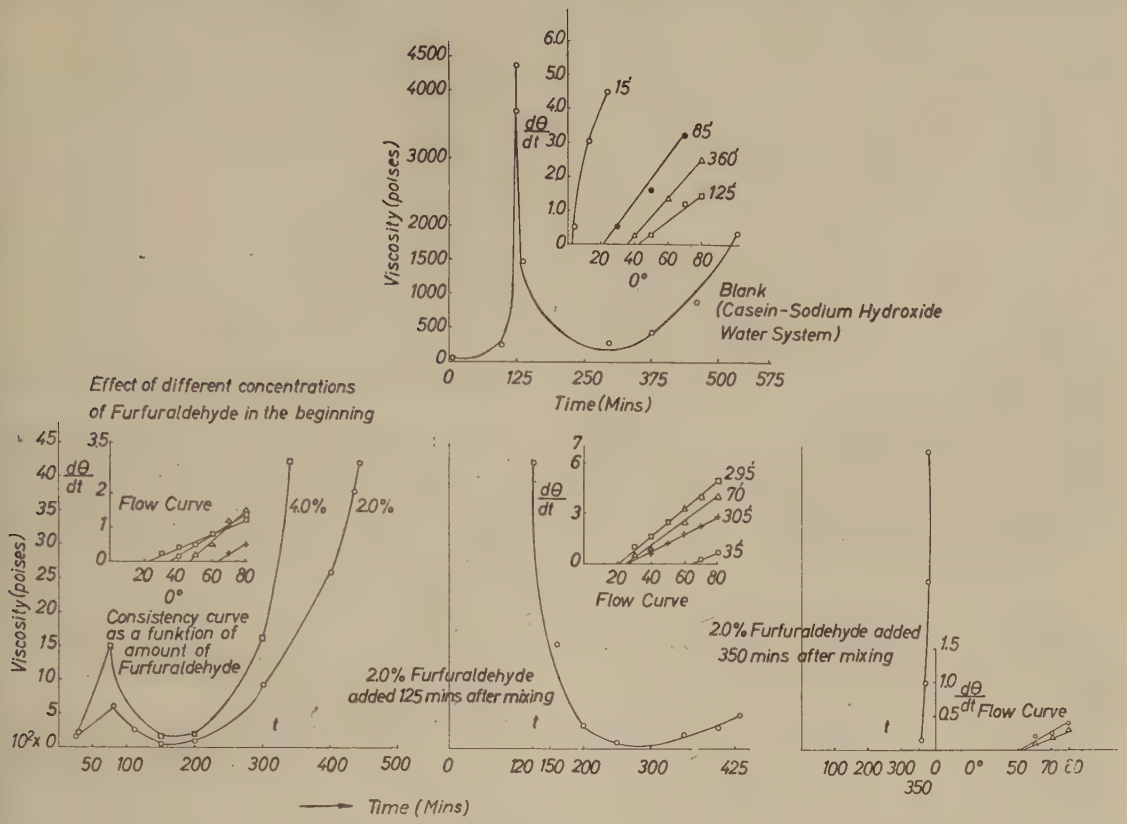


Fig. 2. Effect of addition of furfuraldehyde on the rheological properties of casein glue

the rate of unfolding of the sphero-molecules. The ash content of the casein had a pronounced effect on the viscosity, the higher the ash content the higher being the viscosity. By de-fatting and de-ashing the difference between different caseins could almost be eliminated and the first maxima in the curve was found to be absent. With denaturing agents (e.g. urea) the rate of change of viscosity on the addition of alkali was found to be high. Agents like dioxane which inhibit hydrogen bond formation adversely affected the rate of change of viscosity and yield values. The type of formula used also influenced the viscosity changes, the lime — fluoride and lime-phosphate glues differing from the casein — sodium hydroxide and casein-lime-sodium hydroxide glues in that they became thin at the end of their working life (vide Narayanamurti and Sodhi (22)). Addition of various chemicals like formaldehyde, etc. were found to affect the course of viscosity changes and gel strength. The influence of furfuraldehyde can be seen from figs. 2.

Finally the nature of the solid surface was found to have a marked effect on the changes, (vide fig. 3) being more rapid with wood. Both the density and the nature of the surface of the wood seem to affect the viscosity changes with time. Diffusion, adsorption and orientation of adhesive molecules and chemical action may play a part. In contrast to the casein glues a commercial sample of resorcinol-formaldehyde adhesive was found to be almost Newtonian in behaviour with almost no yield value.

For following the course of the setting of adhesives several methods are possible, the most common method being that of testing joints prepared with the adhesives at different periods. In this laboratory the wire resistance strain gauge technique originally proposed by Little and Pepper (13) has been used with good results for studying the influence of psychrometric conditions on the setting time of animal glue, casein glue, and urea formaldehyde resin adhesive.

The active gauge was fixed to a piece of veneer (50 × 25 × 0.4 mm) with Durofix and this was allowed to set in a vacuum desiccator for at least a week before use. This veneer formed one of the faces to be glued,

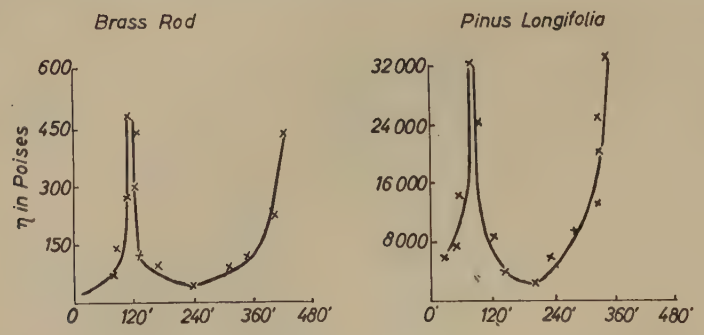


Fig. 3. Variation of viscosity of casein glue with time with brass and *Pinus longifolia* rods in the penetro-viscometer

the other being a piece of resin bonded plywood 250 mm long and 25 mm wide. The veneer piece was fixed with the glue under investigation to the middle of the plywood strip. One end of the plywood strip was clamped, the other end being periodically loaded with a 200 gm. weight.

The deflection method was employed for noticing the change in resistance of the gauge due to the setting of the glue. Some of the results obtained are given in figs. 4. The influence of humidity was different for different glues. While with casein and animal glues the shape of the curves is similar to the equilibrium moisture content curve, it is S-shaped with the urea glue investigated. The drop in the curve after the maximum obtained, may probably be due to stress concentrations at the ends of the joint and or crazing of the glue. Temperature as is to be expected accelerated setting. The heavier the wood is, the greater is generally the time taken for setting.

The strength and durability of glue joints will depend on the mechanical constants (elastic moduli) of the adherend and the adhesive and their changes with psychrometric conditions [vide Dietz and Grinsfelder (8) and De Bruyne (14)]. It will therefore be easily realised that the investigation of the rheological properties of adhesives in gel and film form should yield valuable data.

The rigidity modulus of gelatin gels was investigated by means of an apparatus similar to that of Ward et al (1954) and the influence of various factors on the rigidity modulus of gelatin gels can be seen from figs. 5a, b, c.*) In the concentration range studied, the rigidity varies as the square of the concentration. Fig. 6 shows the influence of concentration of sodium chloride on rigidity. It is held that highly purified gelatin may not gel. Work on

*) 5c is for casein.

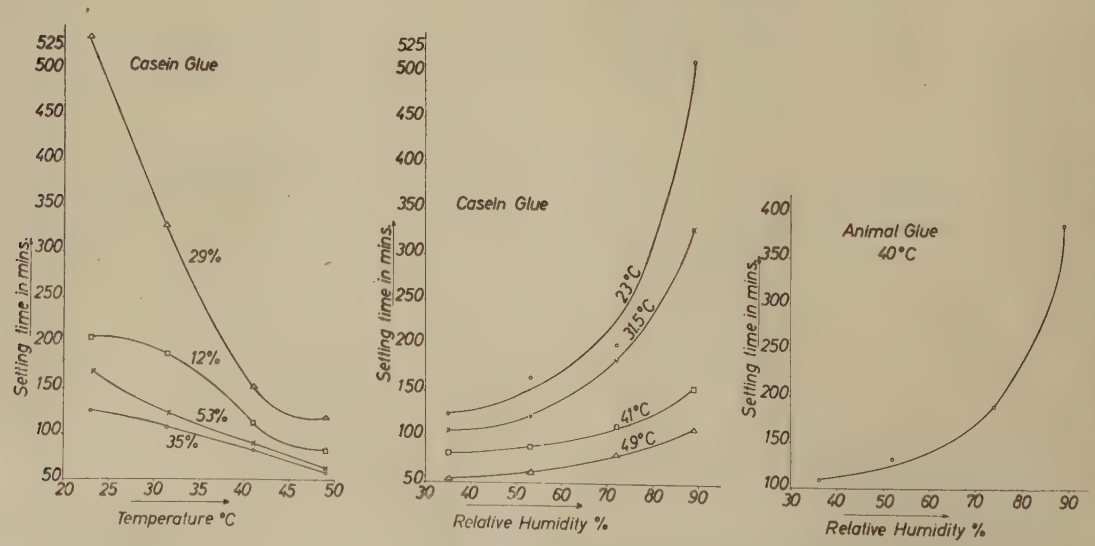


Fig. 4. Variation of setting time of casein glue with temperature and relative humidity

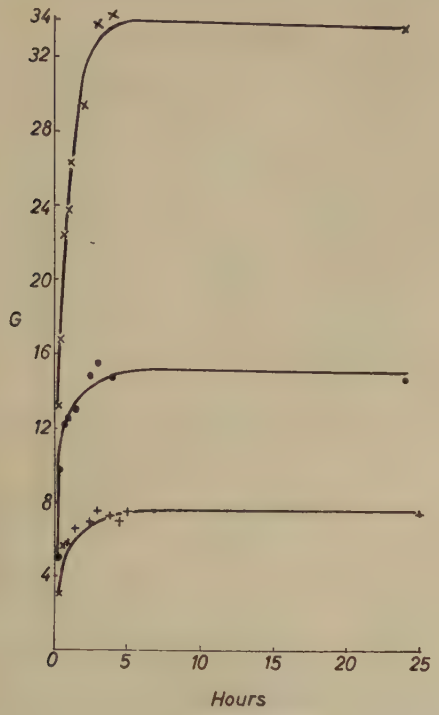


Fig. 5a. The variation of the rigidity of gelatin gels with setting time at different conditions

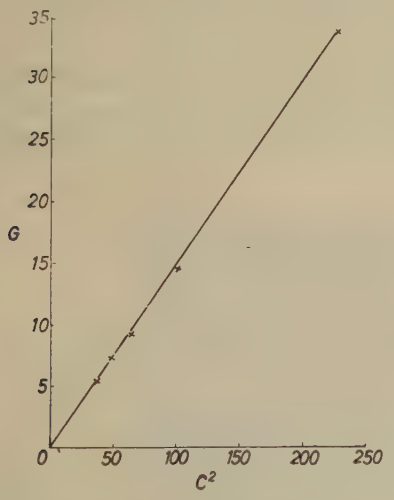


Fig. 5b. The variation of the rigidity of gelatin gels with concentration

electrodialysed and purified gelatins is in progress in this laboratory.

For studying the rheological properties of adhesive films the torsion pendulum (vide Narayanamurti and Gupta (15), Schmieder and Wolf (25)) was employed.

A band of adhesive film about 100 mm long, 12.5 mm wide and 0.075 mm thick is clamped at the top end of the apparatus. The lower end of the band carries the inertia disc. Through slight rotation of the top clamp

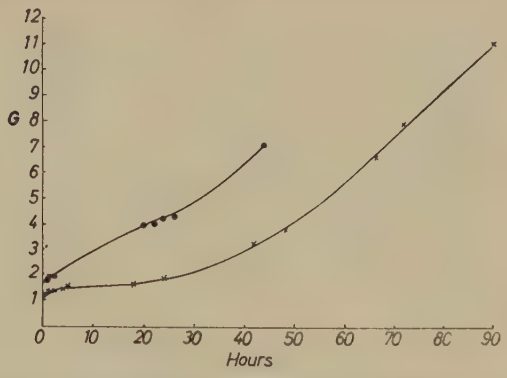


Fig. 5c. Development of rigidity with time in casein gels during setting

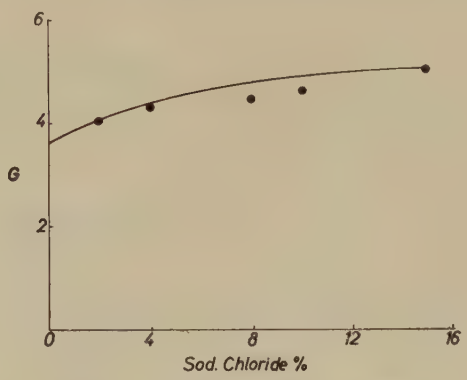


Fig. 6. Influence of concentration of sodium chloride on rigidity of gelatin gels

oscillation impulse is transmitted to the inertia disc and the system set into torsional vibrations. Care is taken to have a very small angle of rotation, so that we are in the region of small deformation. The period of oscillation is given by

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M}{D}} \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\pi^2}}$$

and the rigidity is given by

$$G = 4\pi^2 \cdot \frac{l \cdot M}{N} \nu^2$$

Films of casein, gelatin and prolamin have been investigated. The value of the torsional modulus was found to increase and the logarithmic decrement decreases with the mass of the inertial disc. This is possibly to be ascribed to the improved orientation of the micelles with load. The variation of the modulus of rigidity of the film with temperature is shown by fig. 7. The extrapolated values of the torsion modulus and logarithmic decrement to zero load are shown in fig. 7. With gelatin there is a marked decrease in the torsional modulus from 18° to 90° C and then a very slight increase. The logarithmic decrement shows

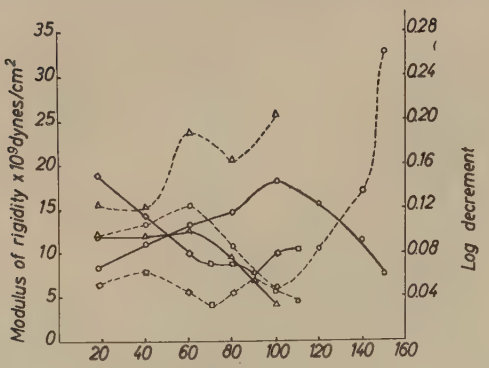


Fig. 7. Influence of temperature on the modulus of rigidity and logarithmic decrement in torsion. ○ casein film, △ prolamin film, □ gelatin film, — rigidity, - - - Log. decrement

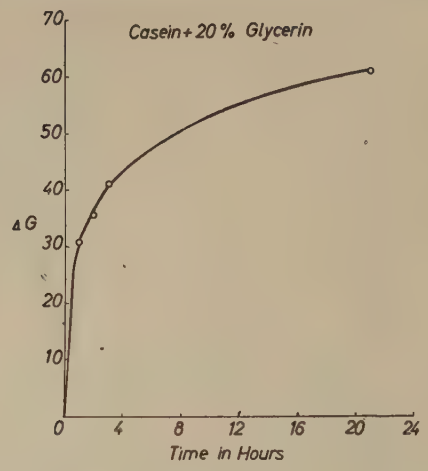


Fig. 8. Percentage increase in the value of the modulus of rigidity with time on loading-casein

an oscillating character. The film contracted by about 4 % up to 90° and then remained constant. It can be seen that the rigidity modulus of the dry film is several times that of the gel.

With casein the torsional modulus gradually increases up to 100° C and then again falls, the value at 150° C being slightly less than that at 18° C. Here also a slight contraction of the film was obtained. It is interesting to record that Sulzberger (27) noticed a slight increase in the shear strength of casein glued joints with temperature. The influence of load with time is shown in fig. 8.

Prolamin film on the other hand showed practically no change up to 60° C after which it showed a rapid flow. There was a slight increase in length after 80° C. While the modulus of rigidity of gelatin gels was improved by the addition of glycerine it lowered the torsional modulus of films which are dry. Gelatin films had a higher rigidity and lower damping capacity than timbers; the other two films had similar rigidity but higher damping capacity.

The tensile modulus and creep behaviour of these films have also been studied with

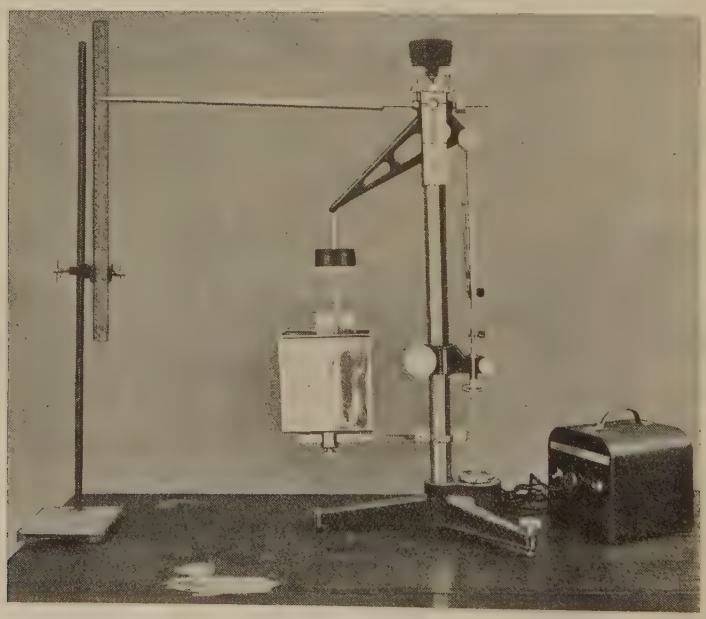


Fig. 9. Cope and Cope constant stress rheometer

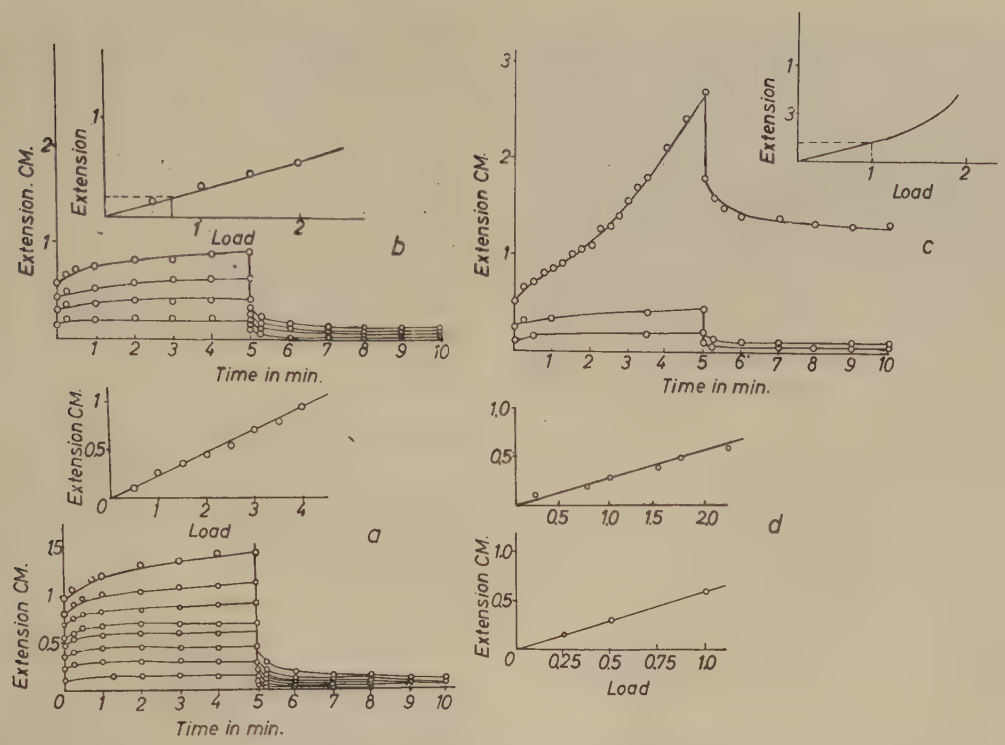


Fig. 10. Creep-recovery curves for adhesive films with load. (a) Casein film-insert stress/strain curve, (b) casein-20% glycerine film-insert stress/strain curve, (c) casein-20% urea film-insert stress/strain curve and (d) stress/strain curve for gelatin film (top) and prolamin film (bottom)

interesting results. These studies were done with a Cope and Cope constant stress rheometer (fig. 9) and the results are given in Table I and fig. 10.

Table I

Film	Tensile strength lbs./sq.in.	Tensile modulus lbs./sq.in.
Gelatin (dried over P_2O_5)	13406	$2.12 \cdot 10^5$
Gelatin at 20% R.H.	13123	$2.12 \cdot 10^5$
Prolamin prepared at 25° C. (P_2O_5)	5503	—
Prolamin prepared at 20% R.H.	3052	—
Prolamin prepared at 50% R.H.	3578	$1.17 \cdot 10^5$
Casein, ordinary variety (P_2O_5)	2958	—
Casein, high grade, 40% R.H.	7338	$1.75 \cdot 10^5$
Casein + 20% glycerine	—	$1.24 \cdot 10^5$
Casein + 20% urea	—	$1.48 \cdot 10^5$

These studies are being continued.

2. *Rheological properties of wood*

Coming now to the rheological properties of wood the main properties studied were modulus of elasticity and logarithmic decrement in bending, torsional modulus and logarithmic decrement in torsion and the influence of moisture content, extractives, impregnants, corrosive chemicals, temperature, etc. on these properties. For measuring the modulus of elasticity and logarithmic decrement in flexure the method of free vibrations similar to those of Krueger and Rohloff (12), Rohloff and Lawrynowicz (24) and Greenhill (9) with slight modification was employed [vide Narayanamurti and Jain (17)]. The vibrating strip is rigidly fixed at an end. At the free end a mirror is attached and an optical system is employed. The beam of light from the mirror is condensed to a point by the second lens on the photographic paper attached to the recording drum which is driven by an electric motor at a constant speed. For torsional properties an equipment similar to that used for the adhesive films as also the Cambridge torsional damping recorder, also vide Narayanamurti and Prasad (21), were employed.

Figs. 11 show some of the curves obtained in flexural vibrations. The trend of the values for elasticity in bending can be seen from figs. 12. The logarithmic decrement values were lower than those reported by Barducci and Pasqualini (5), Krueger and Rohloff (12), etc. But the moisture content of the pieces were also lower. The

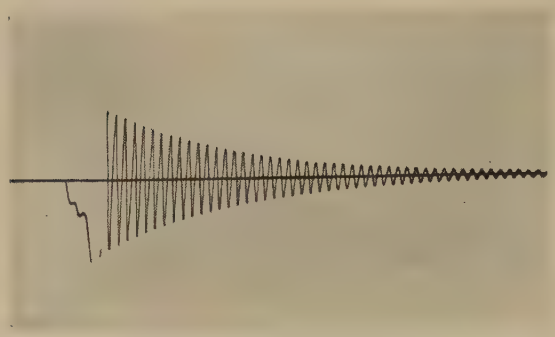


Fig. 11. Damping of wood (*Quercus* sp) strip (along the grain)

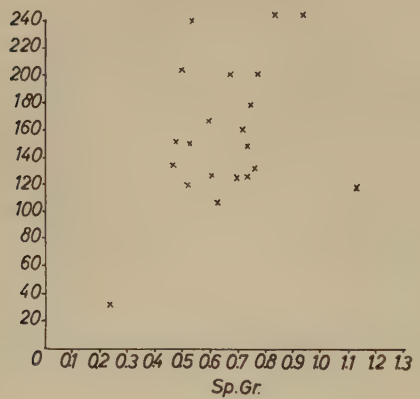


Fig. 12. Variation of modulus of elasticity of wood with specific gravity

ratio of the logarithmic decrement across the grain of the wood to that along the grain varied from 2 to 4. The value $C\delta$ (logarithmic decrement × velocity of sound) was found to be almost constant irrespective of species and direction of grain. Similar results were found in torsion. The logarithmic decrement in torsion was about 1.5 to 4.5 times that in flexure. Moisture content and temperature as is to be expected lowered the moduli but increased the value of the logarithmic decrement.

Table II

Species.	$\frac{Ed^*}{Ew}$	$\frac{Gd}{Gw}$
Adina cordifolia	1.22	1.61
Mitragyna parvifolia	1.10	1.51
Pinus longifolia	1.48	1.95
Bombax malabaricum	1.21	1.26

* d = dry, w = wet.

Various impregnants were also found to affect these properties. The influence of extractives was quite interesting. Tables Nos III, IV, V give some results.

Table III

Effect of extractives on modulus of rigidity, in 10^9 dynes/cm^2

Species.	Wet control	Wet ether extracted	Difference %
Adina cordifolia (Haldu).	4.71	4.00	−15.00
Mitragyna parvifolia (Kaim).	2.67	1.89	−29.21
Pinus longifolia (Chir).	4.96	4.09	−17.50
Bombax malabaricum (Semul).	—	—	—

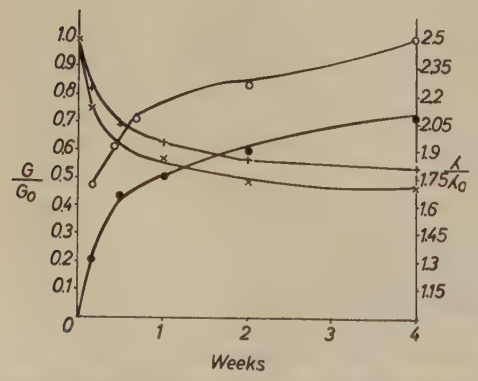


Fig. 13. Change of rigidity and logarithmic decrement of wood with time of soaking in acid and alkali (spruce and teak)

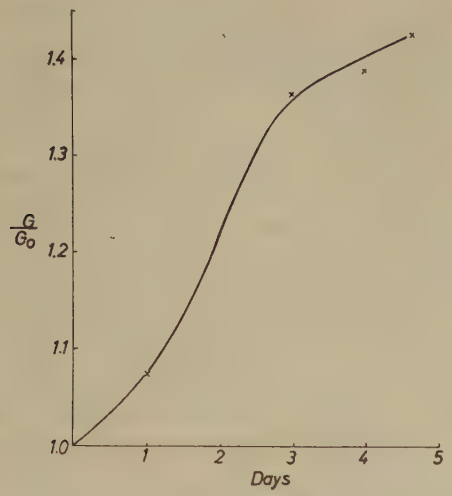


Fig. 14. Plastic flow in wood. Increase of torsional modulus with time of loading

Table IV

Effect of extractives on modulus of rigidity in 10^9 dynes/cm^2

Species	Wet control	Wet alcohol-benzene extracted	Difference %
Adina cordifolia (Haldu).	4.68	4.31	— 8.0
Mitragyna parvifolia (Kaim).	2.45	2.39	— 2.5
Pinus longifolia (Chir).	4.91	4.41	—10.0
Bombax malabaricum (Semul).	—	—	—

Table V

Effect of extractives on damping capacity in torsion

Species	Wet control	Wet ether extracted	Increase %
Adina cordifolia (Haldu).	0.0387	0.0416	7.50
Mitragyna parvifolia (Kaim).	0.0517	0.0610	17.99
Pinus longifolia (Chir).	0.0437	0.0741	69.51

The vibrational methods have also been very useful in following changes in wood caused by decay, action of corrosive chemicals, etc. Fungal decay was found to lower the elastic modulus and increase the logarithmic decrement and this could be detected in a short period (Narayanamurti and Jain (4, 18)). But it was noticed that in the very early stages there is a slight increase in the modulus. If this is confirmed it may be due to the release of stresses in the wood. Fig. 13 shows the effect of alkali soaking on these properties with time. It will thus be seen that this gives a simple method for following improvement or degrade in wood. The influence of loading on the plastic flow of wood and resulting changes in strength was studied with interesting results. Barkas (2) observed a 10% increase in the bending modulus. In some tests done here strips of wet Terminalia bialata were loaded with a 1250 gm. weight and the torsional modulus followed with time. As can be seen from Fig. 14 the modulus increases to as high a value as 50%. The same, when repeated with another species, showed an increase followed by a lowering after a few days. This is due to the leaching of the extractive in the wood.

Attempts have been made to explain the rheological behaviour of wood on Maxwell or other models. Cellulose has both crystalline and amorphous regions. It can therefore be considered as the equivalent of a spring and dash-pot in series. Barkas (2) considered in addition to springs and dash-pot a frictional element also necessary to explain the plasticity of wood. Work on the plasticisation of wood in the high frequency field (Kollmann and Narayanamurti (19)) and the swelling and shrinkage of wood under restraint [Narayanamurti and Mahajan (23)] have been carried out. These and other work will form the subject of a future communication.

Summary

After briefly mentioning the important role played by rheology in the study and use of wood and adhesives, work done on the subject in the author's laboratory is briefly described.

From a study of the rheological changes taking place in casein glues with the help of a Couette viscometer a possible mechanism of gel formation is presented. The influence of various factors on gel formation were also studied with interesting results. For following the course of setting of adhesives the method using the wire resistance strain gauge was employed and the influence of temperature and humidity on the setting time investigated.

The rigidity modulus of gelatin gels measured with a Saunders and Ward apparatus was found to vary as the square of the concentration. Sodium chloride increased the rigidity.

Rheological properties of adhesive films of gelatin, casein and prolamin were studied under a wide variety of conditions with the torsion pendulum and the interesting results reported.

Interesting results were also obtained on the rheological properties of wood and the influence of extractives, acids, alkali, etc. on such properties. Finally plastic flow in wood with loading was investigated.

Zusammenfassung

. Nach kurzer Skizzierung der wichtigen Rolle, die die Rheologie im Studium und Gebrauch von Holz und Leim spielt, folgt eine kurze zusammenfassende Wiedergabe von Arbeiten aus dem Laboratorium des Autors.

Aus Untersuchungen über die Änderungen im rheologischen Verhalten von Kasein-Leimen mit Hilfe eines Couette-Viskosimeters wird ein Mechanismus der Gel-Bildung vorgeschlagen. Der Einfluß verschiedenster Faktoren auf diese Gel-Bildung wurde ebenso mit interessanten Ergebnissen studiert. Zum Verfolgen des Erstarrens der Klebstoffe wurde eine Widerstandsdrahtwaage gebraucht und hiermit der Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Erstarrungszeit gemessen.

Der Festigkeitsmodul von Gelatine-Gelen, untersucht mit einer Saunders- und Ward-Apparatur, variiert mit dem Quadrat der Konzentration, NaCl erhöht die Festigkeit.

Rheologische Eigenschaften von Klebstoff-Filmen aus Gelatine-Kasein und Prolamin wurden bei weit variierten Bedingungen mit Hilfe des Torsionspendels untersucht und dabei interessante Ergebnisse gefunden.

Interessante Resultate ergaben sich ferner für die rheologischen Eigenschaften von Holz und den Einfluß von Quellmitteln, Säuren und Alkali u. a. auf diese. Schließlich wurde das plastische Fließen von Holz bei Belastung gemessen.

References

1) Arora, Unpublished experiments.
2) Barkas, W. W., F. P. R. L. Reports **1945**, **1947**.
3) Ibid, In „Mechanical properties of wood and paper". (Amsterdam 1953).
4) Ibid, In „Some recent developments in Rheology" (New York 1950).
5) Barducci, I and Pasqualini, Nuovo Chim. **5**, 416 (1948).
6) Chopra, J. L., M. Sc. thesis (Panjab University).
7) Bikermann, J. J., J. Coll. Sci.
8) Dietz, A. G. H., H. Grinsfelder and E. Reissner, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. **68**, 329 (1946).
9) Greenhill, W. L., J. Coun-C-Sci. Ind. Res. Austr. **5**, 146 (1942).
10) Gupta, R. C., unpublished work.
11) Hearmon, R. F. S., In „Mechanical properties of wood and paper" (Amsterdam 1953).
12) Krueger, F. and R. Rohloff, Z. Phys. **110**, 58 (1938).
13) Little, G. E. and K. W. Pepper, Chem. Res. Lab. Rep. **1943**.
14) Mylonas, C. and N. A. De Bruyne, „Adhesion and Adhesives", p. 91 (Amsterdam 1951).
15) Narayanamurti, D. and R. C. Gupta, Comp. Wood **1**, 133 (1954); Ind. For. Leakel. No. **114**.
16) Narayanamurti, D. and B. K. Handa, Kolloid-Z. **135**, 140 (1954).
17) Narayanamurti, D. and N. C. Jain, J. Aero. Soc. Ind. **3**, 79 (1951).
18) Ibid, Comp. Wood. **1** (1954).
19) Narayanamurti, D. and F. Kollmann, Holz als Roh- und Werkstoff, 1955, (in the press).
20) Narayanamurti, D. and R. P. Mathur, J. Appl. Sci. Res. **1955**, (in the press).
21) Narayanamurti, D. and B. N. Prasad, J. Aero. Soc. Ind. **1** (3) 30 (1949).
22) Narayanamurti, D. and J. S. Sodhi, Kolloid-Z. **138**, 68 (1954).
23) Narayanamurti, D. and P. C. Mahajan, (in the press.).
24) Rohloff, M. and N. Lawrynowicz, Z. Tech. Phys. **32**, 110 (1941).
25) Schmieder and K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
26) Saunders, P. R. and A. G. Ward, Proc. 2nd Inc. Cong. Rheol. (expend 1954).
27) Sulzberger, P. H., Aero. Res. Corn. Repr. Anc. **1953**, AcA—46).
28) Venkatesh, Narayanamurti, unpublished work.

From the Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA.

Viscosities of Extremely Dilute Polystyrene Solutions*)

By R. F. Boyer

With 3 figures

(Eingegangen am 14. Oktober 1955)

It was found (1) as shown in Fig. 1 that a plot of η_{sp}/c for a polystyrene fraction ($\bar{M}_v = 250{,}000$) in toluene decreases approximately linearly as the concentration is lowered from 1.0 to 0.1 g./100 ml. and then increases to a maximum at 0.001 g./100 ml. as the concentration is lowered still further. This increase in η_{sp}/c with dilution was first ascribed to the expansion of polymer coils as well as to the disentangling of entire polymer molecules once the concentration is lowered to where there is ample room in the solution for each polymer molecule. The new techniques employ a viscometer with a flow time of 3893 seconds for toluene, special filtering of the solutions, and prolonged agitation of the solutions after each dilution. η_{sp}/c is time dependent at concentrations below 0.1 g./100 ml. (see Fig. 2), the time effects being greater in a poor solvent such as methyl ethyl ketone than in a good solvent, such as toluene.

Similar dilute solution viscosity anomalies have also been found by others on a variety of polymers (2, 3, 4, 5).

*) Referat des Vortrages, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

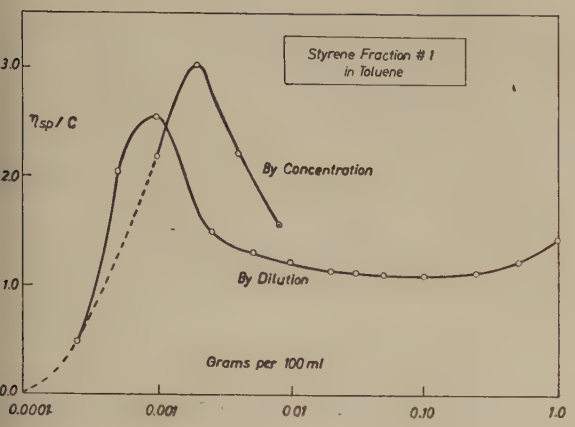


Fig. 1. η_{spec}/c against concentration.

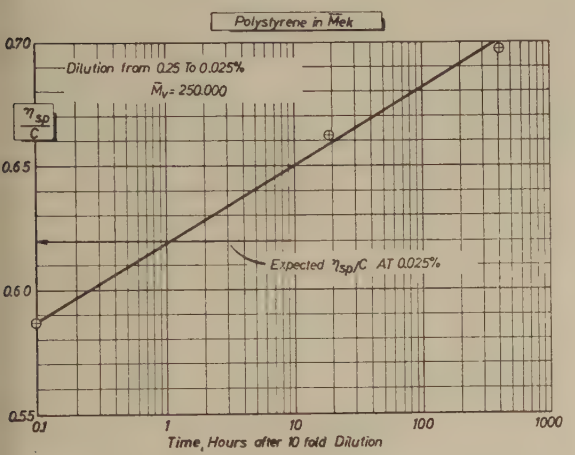


Fig. 2. η_{spec}/c as function of time after dilution.

Öhrn now proposes (6) that the anomalous increase in η_{sp}/c at concentrations below 0.1 g./100 cc. observed by these various workers might be explained by an adsorbed layer of polymer which decreases the radius of the capillary by an amount, "a" this giving rise to a correction term of the form $4a/rc$. While this hypothesis explains the Streeter-Boyer data rather well (7), it does not account for the time effects which they observed. Nor does it explain the molecular weight dependence of this viscosity anomaly according to the data of Umstätter shown in Fig. 3.

The question thus remains: Are these dilute solution anomalies:

(a) an artifact resulting from adsorption of polymer on small diameter capillaries,

(b) a real effect arising from the uncoiling and disentangling of polymer molecules below a critical concentration,

(c) a combination of (a) and (b).

The dilute solution light scattering data of Frank (8) would appear to rule out (b), although we do not believe that he used sufficient agitation and time in dissolving his polymer.

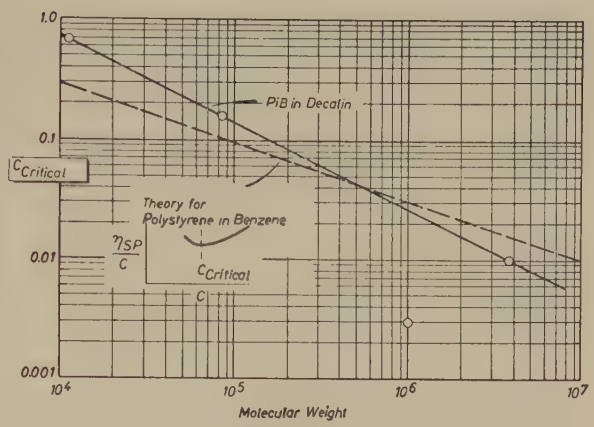


Fig. 3. Critical concentration against molecular weight.

References

1) Streeter, D. J. and R. F. Boyer, J. Polymer Sci., **14**, 5 (1954).
2) Umstätter, H., Makromol. Chem. **12**, 94 (1954).
3) Takeda, M. and E. Tsuruta, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 80 (1952).
4) Batzer, H., Makromol. Chem. **12**, 145 (1945).
5) Kapadia, F. H., Makromol. Chem. **13**, 194 (1954).
6) Öhrn, O. E., J. Polymer Sci. **17**, 137 (1955).
7) Boyer, R. F. and D. J. Streeter, J. Polymer Sci. **17**, 154 (1955).
8) Frank, H. P., J. Polymer Sci. **17**, 130 (1955).

Diskussion

Mit 3 Abbildungen

F. H. Müller (Marburg/L.): Wir haben in Marburg Messungen der Dielektrizitätskonstante von Lösungen (Polyvinylacetat in Benzol) bei sehr geringer Konzentration des Hochpolymeren durchgeführt. Der bei etwas größeren Konzentrationen exakt lineare Gang mit der Konzentration zeigt eine Anomalie bei denselben Konzentrationen, bei denen auch viskosimetrisch Anomalien auftreten. Beide Effekte sollten zusammenhängen. Möglicherweise ist der dielektrische Effekt ebenso durch eine Adsorption vorgetäuscht, wie es von einer großen Zahl von Bearbeitern für die viskosimetrische Anomalie angenommen wird. Aus diesem Grund haben wir die Ergebnisse auch noch nicht veröffentlicht.

R. F. Boyer (Midland/Michigan, USA): We also made such measurements on poly-para-chlorostyrene and obtained a similar anomaly.

F. H. Müller (Marburg/L.): [mit 1 Abb.]: Im Falle von Benzol-Polyvinylacetat zeigt beistehende Abbildung die von uns beobachtete Anomalie. Bei normalem Ver-

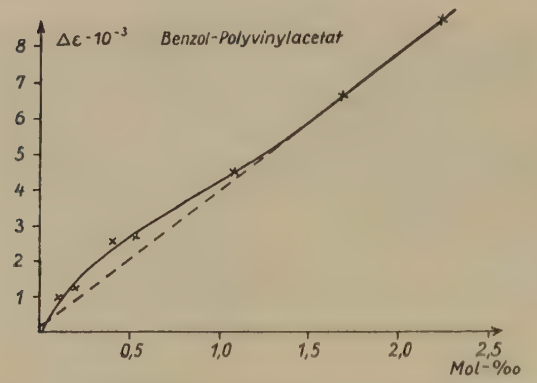


Abb. 1. DK-Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel für benzolische Lösung von Polyvinylacetat, aufgetragen gegen die Konzentration in Mol-%, bezogen auf den monomeren Rest.

halten müßte zwischen DK-Differenz $\Delta\varepsilon$ von Lösung und Lösungsmittel und der Konzentration ein besonders nach kleinen Konzentrationen hin streng linearer Zusammenhang bestehen. Er ist streng linear im Bereich von 0,15—5 Molprozent.

R. F. Boyer (Midland/Mich.): When we plot η_{rel} against c, the curve is always higher than theory expects, indicating that the effect of adsorption on capillary radius is much greater than its effect in decreasing the concentration of the solution.

Umstätter (Berlin-Dahlem) [mit 1 Abb.]: Bei Auftragung von $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot c$ gegen die Konzentration c erwartet man eigentlich eine Gerade (a). Man findet aber einen Verlauf mit einem Minimum (Kurve b). Wir glauben, daß dieser Verlauf ganz allgemein durch Aggregationserscheinungen erklärt werden sollte. Öhrn erklärt ihn dadurch, daß eine Adsorptionsschicht in

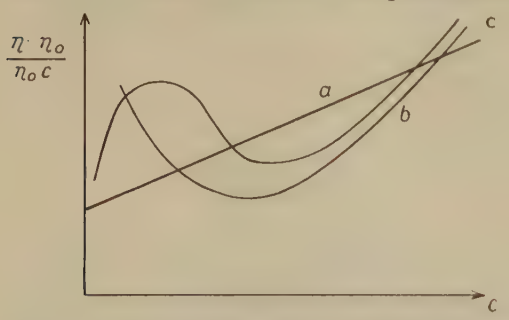


Abb. 2. $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot c$ gegen c, a) lineare Kurve, gemäß ursprünglicher Theorie, b) Kurve mit Minimum, c) Kurve mit Minimum und Maximum, wie bei Versuchen bis zu höchsten Verdünnungen gefunden

der Kapillare den wirksamen Kapillarradius herabsetzt. Herr Boyer kann damit den Anstieg nach kleineren Konzentrationen zu fast exakt erklären. Er hat jedoch nach noch höheren Verdünnungen zu experimentell einen erneuten Abfall, also ein auf das Minimum nach niedrigeren Konzentrationen hin folgendes Maximum gefunden (Kurve c). Dieses Maximum läßt sich nach Öhrn nicht mehr erklären. Außerdem sind die Effekte zeitabhängig und variieren, je nachdem man die Lösung konzentriert oder verdünnt.

A. Dobry (Paris): Ich wollte fragen, ob der Effekt als Funktion des Gradienten untersucht wurde.

H. Umstätter (Berlin-Dahlem): Wir haben höhere Geschwindigkeitsgradienten als Herr Boyer angewendet. Welche Gradienten hatten Sie?

R. F. Boyer (Midland/Mich.): Sehr kleine, entsprechend den hydrodynamischen Druckdifferenzen.

H. Umstätter (Berlin): Wir haben bei etwa 7mal höheren Geschwindigkeitsgefällen gearbeitet.

A. Dobry (Paris): Man müßte überlegen, ob die Geschwindigkeitsgradienten so klein sind, daß sie keine Streckung der Makromoleküle im Strömungsfeld erzeugen können.

H. Umstätter (Berlin): Das Minimum dürfte auf Zusammenwirken zweier Effekte beruhen. Herr Boyer zeigte Kurven von Polyisobutylen. Die Minima verschieben sich mit steigendem Molekulargewicht nach kleineren Konzentrationen. Wir konnten dasselbe an Oppanol-Lösungen bestätigen. Die Minima sind flach, weil die Substanzen polymolekular sind. Im selben Viskosimeter, also bei praktisch den gleichen Geschwindigkeitsgradienten, zeigen die gleichen Stoffe bei noch höheren Verdünnungen auch die Maxima. Eine scharf fraktionierte Polymethacrylsäure, die uns Herr Überreiter (Berlin) überließ, zeigt ein Maximum, beinahe so scharf wie die bei Leitfähigkeitstitrationen auftretenden Maxima. Ich glaube nicht, daß man dieses Verhalten allein mit Adsorption erklären kann. Es müssen Aggregationen mitspielen. Der Kurvenverlauf kann jede beliebige Form haben.

S. v. Schießl (Mannheim): Welche Lösungsmittel wurden von Ihnen verwendet?

R. F. Boyer (Midland/Mich.): Für das Polystyrol: Methyläthylketon.

S. v. Schießl (Mannheim): Wenn Sie eine Streckung der Moleküle haben, ist diese doch abhängig vom Lösungsmittel. Deshalb können die Effekte, je nach dem verwendeten Lösungsmittel, ganz verschieden aussehen.

H. Umstätter (Berlin): Ich möchte mich überhaupt nicht dazu äußern, ob gestreckt oder geknäuelt. Ich möchte nur sagen, daß die Kurven jede beliebige Form haben können, je nachdem, welches Lösungsmittel man verwendet.

S. v. Schießl (Mannheim): Es ist der gleiche Vorgang wie bei der am festen Körper adsorbierten Schicht. Ausschlaggebend ist das Verhältnis der Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff zu denen zwischen festem Körper und gelöstem Stoff. Es wurde bereits bei der Tagung 1952 erwähnt, daß nicht die Größe der Moleküle allein entscheidend ist, sondern vielmehr ihre Starrheit. Bei gleichem Molekulargewicht können verschieden starre Moleküle ganz verschieden aggregiert sein. Danach ist keine einfache Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu erwarten.

H. Umstätter (Berlin): Wir finden aber in dem einen Fall das von Herrn Überreiter mit andersartigen Messungen ermittelte Molekulargewicht von 600 000 aus dem Viskositätsminimum wieder.

M. Joly (Paris) [mit 1 Abb.]: I am very interested in your results because with desoxyribonucleic acid particles I have observed a similar phenomenon. With very dilute solutions of DNA in m NaCl, the variations in

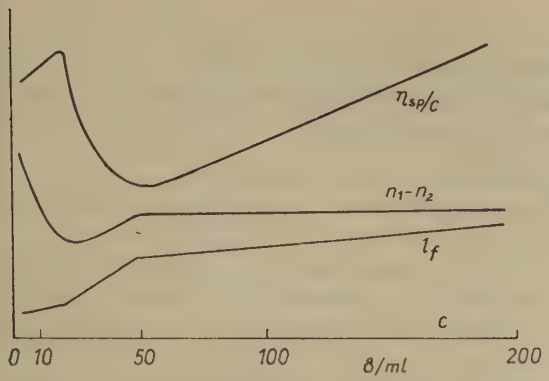


Abb. 3. η_{sp}/c, $n_1 - n_2$ and l_f in function of concentration for systems: water-NaCl-desoxyribonucleic acid.

function of concentration of the reduced viscosity η_{sp}/c, the intrinsic anisotropy $n_1 - n_2$ and the most frequent length l_f of the particles as determined by streaming birefringence show marked anomalies depending on the nucleic acid fraction. For instance, the following diagram gives the shape of the curves corresponding to a fraction of high solubility (average length of the particles at mean concentration: c.a. 7 000 Å). There is until now no satisfactory interpretation of such a behaviour.

J. Schurz (Graz): Beim Arbeiten mit so geringen Konzentrationen wie die, bei denen das Viskositätsminimum auftritt, haben wir mit einer ganzen Reihe von Schwierigkeiten meßtechnischer Art zu rechnen. Es ist daher notwendig, sich alle Mühe zu geben, daß die Möglichkeit ausgeschaltet wird, daß das Minimum durch Instrumenteneffekte vorgetäuscht wird. Ich glaube, daß das ganze Problem ein wenig von der falschen Seite her angepackt wurde, man muß zuerst nachweisen, daß der Effekt reell ist (und zwar mit allen nur denkbaren Mitteln), dann erst kann man daran gehen, ihn zu interpretieren, und nicht umgekehrt. Ich hatte kürzlich Gelegenheit, mit Fachleuten in England und Holland über diese Fragen zu sprechen, und diese waren sämtlich geneigt, das Minimum für keinen reellen Viskositätseffekt zu halten. Sie sprachen zum Teil von Adsorptionserscheinungen, wobei zu bedenken ist, daß diese in doppelter Weise wirken. Einmal wird durch die adsorbierte Schicht der Radius der Kapillare verkleinert und damit die Ausflußzeit erhöht, zum anderen aber verarmt durch die Adsorption die Lösung, wodurch die Konzentration und damit die Viskosität erniedrigt wird. Ich glaube, eine Menge experimenteller Arbeit ist noch notwendig, bevor wir mit Sicherheit sagen können, der Effekt ist reell. Solange sollten wir uns nicht zu sehr mit einer Interpretation abplagen. Zuletzt möchte ich noch auf eine neuere Veröffentlichung von Patat hinweisen, in der gezeigt wird, daß bei den hier herrschenden geringen Konzentrationen die Fehlermöglichkeit bei gewöhnlichen Viskosimetern bereits so groß ist, daß der ganze Maximum-Minimum-Bereich innerhalb der Fehlerbreite liegt. Auch dies muß bei einer Diskussion des Effektes berücksichtigt werden.

H. Umstätter (Berlin): Es ist richtig, man muß bei solchen Dingen alle möglichen Vorsichtsmaßnahmen anwenden, damit man sicher geht, daß es sich nicht um experimentelle Fehler handelt. Aber ich glaube, daß die Meßtechnik, die Herr Boyer angewendet hat, rein experimentelle Fehler, soweit sie überhaupt diskutiert werden können, ausschließt. Ob man den Adsorptionseffekt nun auch als experimentellen Fehler bezeichnen soll, ist natürlich Ansichtssache; denn man kann ja die Adsorption nicht vermeiden. Man kann wohl, wie Frau Dobry-Duclaux sagt, die Kapillare überziehen und dann diese Adsorptionseffekte entweder behindern oder verändern; aber man kann, glaube ich, diese Dinge nicht mit experimentellen Fehlern verwechseln. Dagegen halten wir es für wichtig, einmal festzustellen, ob überhaupt die Meßfehlergrenzen, wie sie dem betreffenden Gerät zugrunde liegen, ausreichen, um die Effekte mit Sicherheit nachzuweisen. Die notwenige Nachweisempfindlichkeit liegt in der Größenordnung von $\pm {}^1/_{100}\%$. Das ist nur erfüllbar bei einer Temperaturkonstanz von $\pm {}^2/_{1000}{}^\circ$ C, sowie durch Anwendung von Ausflußzeiten oberhalb 1000 bis 1500 sec, ferner dadurch, daß auch die sonstigen Voraussetzungen gegeben sind, also die Hagenbach-Korrekturen usw. genügend klein sind. Die Hagenbach-Korrektur kann ja allein schon einen großen Teil des gesamten Effektes ausmachen. Das war auch der Grund, weshalb wir speziell für diesen Zweck eine Reihe von Hilfsmitteln entwickelt haben. Ich glaube, daß man von rein experimentellen Fehlern in diesem Zusammenhang nicht mehr sprechen kann.

J. Schurz (Graz): Es ist selbstverständlich, daß die Genauigkeit bei Ihrem Experiment größer ist als bei den anderen, aber ich meine, daß gerade Sie mit der von Ihnen erreichten Genauigkeit jetzt darangehen könnten, zu zeigen, ob Adsorptionseffekte auftreten und wie man sie eliminieren kann.

Adsorptionseffekte sind ein realer physikalischer Effekt, aber Sie könnten versuchen, sie zu eliminieren und dann zu zeigen, ob das Minimum immer noch bleibt oder ob es verschwindet. Ich glaube nämlich, es käme bei diesen subtilen Dingen darauf an, daß man mit aller Exaktheit sämtliche möglichen anderen Effekte ausschließt. Darum, glaube ich, wäre es sehr verdienstvoll, wenn Sie darangehen würden, wirklich diese Adsorptionseffekte zu messen und auszuschalten.

H. Umstätter (Berlin): Ich danke Herrn Schurz. Das kann man als eine Anregung auffassen, obwohl wir uns dessen bewußt sind, was es experimentell bedeutet, und daß es nicht von heute auf morgen zu erledigen ist.

F. Kollinsky (Darmstadt): Vielleicht würde man weiterkommen, wenn man den Einfluß der Temperatur auf den Effekt der Knäuelung bzw. Aggregation untersuchen würde.

Umstätter (Berlin): Ich glaube, daß die Untersuchung des Temperatureffektes diese Entscheidung nicht ohne weiteres bringen muß. Ich erinnere hier an das schon häufiger erwähnte Verhalten bei Phenyl-Senföl-Dimethylanilin-Gemischen.

F. Kollinsky (Darmstadt): Ist nicht die Frage, ob es sich um eine Adsorption an der Kapillarwand handelt oder ob eine Einstellung eines Solvatationsgleichgewichtes bei der Verdünnung vorliegt, insofern schon beantwortet, als nach den Versuchen von Herrn Boyer eine Zeitabhängigkeit vorliegt? Diese Abhängigkeit besagt wohl, daß es sich nicht um einen Adsorptionseffekt handeln kann.

H. Umstätter (Berlin) [nachträglich]: Ja. Auch die Abhängigkeit der Effekte vom Molekulargewicht beweist das.

Aus dem Institut für Faserstoff-Forschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Über Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit von Hochpolymeren aus rheologischen Messungen*)

Von K. Edelmann

Mit 11 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

A. Einleitung

Die einfachen Bezeichnungen Molekulargewicht oder Polymerisationsgrad von Hochpolymeren sind nur dann eindeutig, wenn sämtliche Moleküle gleich groß sind. In der Praxis jedoch enthalten alle hochpolymeren Substanzen Moleküle von sehr unterschiedlicher Länge und möglicherweise sogar von verschiedener Zusammensetzung. Infolgedessen haben nur die mittleren Molekulargewichte oder der Durchschnittspolymerisationsgrad eine praktische Bedeutung.

Auf dem Gebiet der Molekulargewichtsbestimmung besteht die Hauptschwierigkeit in der Tatsache, daß man nach den verschiedenen Methoden auch verschiedene Arten von Durchschnittsmolekulargewichten erhält, die in keiner Weise übereinstimmen. Das ist einerseits ein Nachteil insofern, als es einen direkten Vergleich der Messungen an einer Probe nach verschiedenen Methoden verbietet, andererseits aber ein Hilfsmittel zur Charakterisierung der Uneinheitlichkeit ohne zeitraubende Fraktionierung darstellt. Nur läßt sich diese Möglichkeit bisher nicht oft ausnutzen, weil die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Methoden auf unfraktionierte Proben mit wesentlich geringerer Genauigkeit angewendet werden können als auf Fraktionen.

Die Folge davon ist, daß es für ein genaues Arbeiten fast immer notwendig ist, eine Probe in wesentlich einheitlichere Fraktionen zu teilen und das Molekulargewicht jeder Fraktion zu bestimmen, um die Form der Verteilungskurve festlegen zu können. Erst wenn die Verteilung der Molekulargewichte bekannt ist, lassen sich die verschiedenen Arten von Durchschnittsmolekulargewichten mit befriedigender Genauigkeit berechnen. Aus diesen Werten läßt sich die Uneinheitlichkeit dann ebenfalls sehr gut mathematisch erfassen.

*) Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß die Uneinheitlichkeit einen Einfluß auf das Fließverhalten der Lösungen von Hochpolymeren ausübt und daß es möglich ist, auch bei den synthetischen Hochpolymeren diese Uneinheitlichkeit aus rheologischen Messungen zahlenmäßig zu erfassen.

B. Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit aus der Fließkurve

Die Lösungen der Hochpolymeren gehorchen nicht der Newtonschen Definition der Viskosität welche Proportionalität zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung fordert. Dieses abweichende Fließverhalten bezeichnet man als Strukturviskosität und zur Erfassung des Fließverhaltens ist die Aufnahme einer Fließkurve erforderlich. Zur Erklärung der Strukturviskosität gibt es zwei unterschiedliche Betrachtungsweisen. Das eine Mal betrachtet man die einzelnen Moleküle und versucht, ihr hydrodynamisches Verhalten als Funktion der Strömungskräfte sowie der Molekülgestalt und -eigenschaften zu errechnen und dann über das ganze System zu integrieren. Das ist die molekulare Betrachtungsweise. Das andere Mal behandelt man die Lösung als Kontinuum und sucht die Fließgesetze dieses Kontinuums nach den klassischen hydrodynamischen Methoden zu errechnen. Das ist die kontinuierliche Betrachtungsweise.

Umstätter(1) hat versucht, mit Hilfe der von ihm geschaffenen Strukturmechanik diese beiden Betrachtungsweisen zu vereinen: Er rechnet mit den üblichen Methoden der Kontinuumstechnik, faßt aber dabei zusätzlich die Lösung als strukturiert auf. Er nimmt also an, daß für Ortsfunktion nicht beliebig kleine Differentiale gelten. Demnach kann man, sobald es sich um die Dimensionen der gelösten Substanz handelt, nicht mehr mit Differentialquotienten, sondern nur mit Differenzenquotienten rechnen. Die Größe dieser Differenzen der Substanzdimensionen gibt uns die Ausmaße der vorhandenen Teilchen, also das Mizellgewicht oder Molekulargewicht.

Die Fließkurve wird von Umstätter als eine Art Resonanzkurve aufgefaßt. Er ordnet nach der Platzwechseltheorie jedem Wert des Geschwindigkeitsgefälles eine charakteristische Platzwechselfrequenz zu, nämlich die Anzahl der Teilchen, die es pro Zeiteinheit aneinander vorbeiführt. Das Geschwindigkeitsgefälle hat tatsächlich auch die Dimension einer Frequenz. Stimmt diese Platzwechselfrequenz nun mit der Eigenfrequenz, mit welcher die Teilchen auf Grund der kinetischen Wärmeenergie Schwingungen ausführen, überein, so tritt Resonanz ein. Der Platzwechsel geht besonders leicht vor sich. Die Abweichung vom Newtonschen Fließen ist in diesem Fall am größten, und damit erreicht die Steilheit der Fließkurve ihr Maximum. Dieser Punkt ist also ein kritischer Punkt, er ist der Wendepunkt der Fließkurve.

Da nun die Eigenfrequenz der Teilchen, z. B. der Molekülknäuel, in Lösung nur von ihrer Masse abhängt, also unabhängig von Form und Elastizität ist, hat Umstätter (2) die Möglichkeit gesehen, aus dem Geschwindigkeitsgefälle im Wendepunkt der Fließkurve, dem kritischen Geschwindigkeitsgefälle $\hat{G}$, die Molekulargewichte von Hochpolymeren auf absolutem viskosimetrischem Wege zu bestimmen (3) nach der Formel

$$M = \frac{K \cdot \check{c}}{\hat{G}}.$$

Hierbei hat die Konstante K die Bedeutung

$$K = \frac{3\,RT\,d\ln\eta/d\ln T}{\mu}$$

$\check{c}$ bedeutet den Extremwert der Viskositätskonzentrationskurve und $d\ln\eta/d\ln T$ die Viskositätstemperaturfunktion. Da die Wendepunkte der verschiedenen Konzentrationen eines gelösten Hochpolymeren auf einer Geraden parallel zur Abszisse (4) liegen, ist das kritische Geschwindigkeitsgefälle $\hat{G}$ konzentrationsunabhängig (Abb. 1). Damit ist dieser Wert eine Konstante, deren Wert um so kleiner wird, je größer das Molekulargewicht ist. $\hat{G}$ ist also eine vom Molekulargewicht abhängige Konstante.

Zur Zeit ist es noch nicht möglich, für die Lösungen mit Strukturviskosität ein universelles Fließgesetz aufzustellen, also eine Gleichung, die die erhaltenen Fließkurven eindeutig und ohne zusätzliche Annahmen wiedergibt. Die Ursache liegt darin, daß man nie völlig einheitliche Hochpolymere

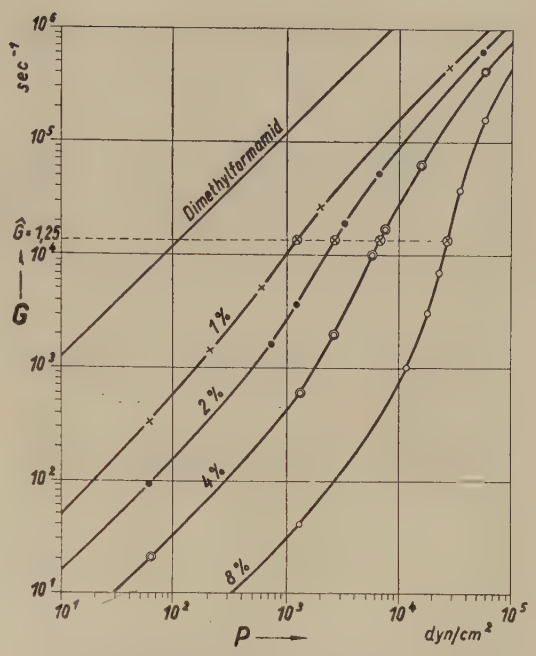


Abb. 1. Zustandsbild eines Polyacrylnitril $[\eta] = 2{,}671$ in Dimethylformamid

zur Untersuchung vorliegen hat. Würde man die Fließkurve einer völlig einheitlichen Substanz, also die ideale Fließkurve, kennen, dann würde die Abweichung von dieser idealen Fließkurve ein direktes Maß für die Uneinheitlichkeit darstellen.

Glücklicherweise hat Umstätter (5) einen Weg zeigen können, die Fließkurven der verschiedenen Konzentrationen eines Systems durch eine einzige Gerade darzustellen, indem er von der Tatsache ausgeht, daß die Fließkurve durch eine Gammafunktion beschrieben wird. Trägt man den Wert

$$\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$$

in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz gegen log G auf, so erhält man über 6 Zehnerpotenzen hinweg eine Gerade, welche die Meßpunkte sämtlicher Konzentrationen eines Systems enthält (Abb. 2). Als Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszissenparallelen bei 50% kann der Wert für $\hat{G}$ sehr genau bestimmt werden. Die Neigung dieser Geraden bildet ein direktes, absolutes Maß für die Uneinheitlichkeit des Hochpolymeren. Einen Zahlenwert für diese Uneinheitlichkeit erhält man, indem man die Halbwertsbreite als Schnittpunkt mit den Abszissenparallelen bei 25% und 75% in Dezibel (dzb) ausdrückt.

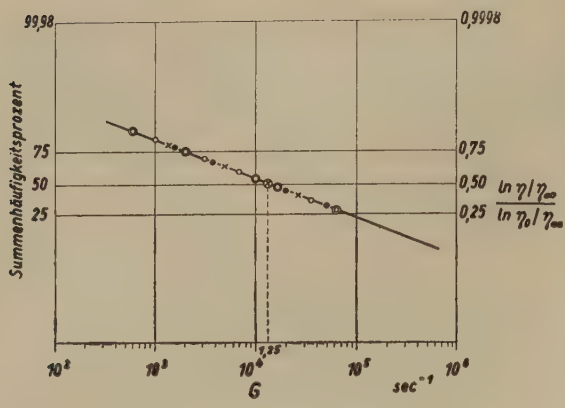


Abb. 2. Die gerade gelegten Fließkurven des Polyacrylnitril $[\eta] = 2{,}671$ in Dimethylformamid

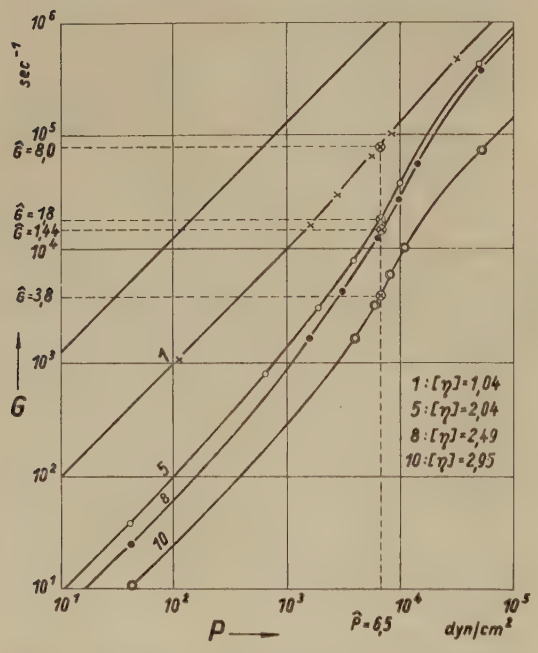


Abb. 3. Fließkurven verschiedener Polyacrylnitrile der 1. polymerhomologen Reihe

Im folgenden soll nun am Beispiel des Polyacrylnitril das Erkennen der Uneinheitlichkeit aus der gerade gelegten Fließkurve gezeigt und hierzu ein Vergleich mit den anderen Methoden der Uneinheitlichkeitsbestimmung durchgeführt werden.

Mit dem Strukturviskosimeter nach Umstätter (6) sind die Fließkurven von 4%igen Lösungen einer Anzahl von Polyacrylnitrilpräparaten, die von der Abteilung für vollsynthetische Faserstoffe des Institutes zur Verfügung gestellt worden sind, aufgenommen worden. Je nach ihrer Grenzviskosität sind diese Präparate in eine Reihe eingeordnet und mit den Zahlen 1 bis 12 bezeichnet worden. Abb. 3 zeigt die Fließkurven von einigen Polyacrylnitrilen.

Die Aufnahme einer Fließkurve geht verhältnismäßig schnell; man bestimmt einen Punkt im Gebiet von η_0 mit dem Freiflußviskosimeter. Dann sucht man im Strukturviskosimeter mit der engsten Kapillare und dem höchsten Druck einen Punkt im Gebiet von η_∞. Führt man noch einige Messungen im strukturviskosen Bereich aus, so kann man die Fließkurve sehr genau konstruieren.

Je größer der Wert für die Grenzviskosität, je größer also das Molekulargewicht ist, desto näher rückt das kritische Geschwindigkeitsgefälle $\hat{G}$ an die Abszisse heran. Außerdem liegen in einer polymerhomologen Reihe die Wendepunkte der Fließkurven gleichkonzentrierter Lösungen auf einer Geraden parallel zur Ordinate. Daraus ist zu entnehmen, daß in Abb. 3 die gezeigten Präparate 1, 5, 8 und 10 zu einer polymerhomologen Reihe gehören, deren kritische Schubspannung $\hat{P}$ bei $6{,}5 \times 10^3$ liegt.

Das Auffinden des Wendepunktes an der Fließkurve ist immer mit einer gewissen Ungenauigkeit verbunden. Es ist daher von Vorteil, die Fließkurven in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz als Gerade darzustellen (Abb. 4) und das kritische Geschwindigkeitsgefälle als im Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszissenparallelen bei 50 % zu ermitteln. Außerdem bildet die Neigung dieser Geraden ein direktes Maß für die Uneinheitlichkeit des betreffenden Hochpolymeren. Je größer die Neigung der gerade gelegten Fließkurve ist, desto einheitlicher ist das Polyacrylnitril. Besonders deutlich wird diese Erscheinung bei den Präparaten 1 und 10, deren gerade gelegte Fließkurve besonders steil verlaufen. Diese beiden Präparate sind künstlich durch Umfällung besonders einheitlich gestaltet worden, während die Präparate 5 und 8 unbehandelte Produkte sind.

Ein Teil der weiterhin auf Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit untersuchten Polyacrylnitrile gehört einer anderen polymerhomologen Reihe an (Abb. 5), deren kritische Schubspannung $\hat{P}$ bei $9{,}0 \times 10^3$ liegt. Diese Präparate wurden mit einem geänderten Redoxsystem hergestellt, indem das Sulfit durch ein Sulfat ersetzt worden ist. Legt man die Fließkurve dieser Präparate 6 und 9 gerade (Abb. 6), so wird deutlich, daß beide Präparate sehr uneinheitlich sind.

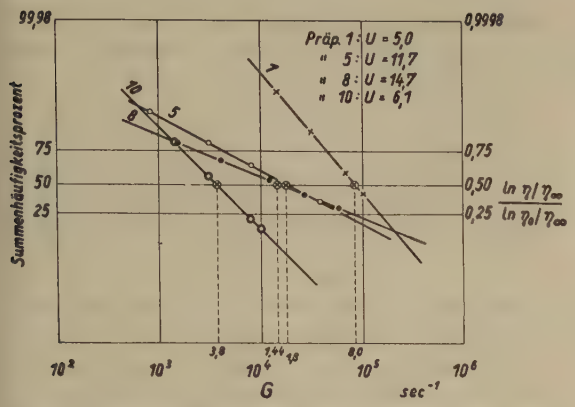


Abb. 4. Die geradegelegten Fließkurven von Polyacrylnitrilen der 1. polymerhomologen Reihe

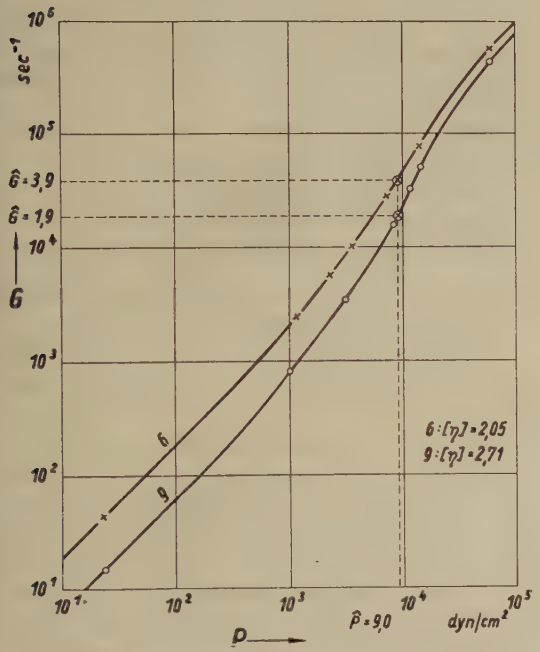


Abb. 5. Fließkurven verschiedener Polyacrylnitrile der 2. polymerhomologen Reihe

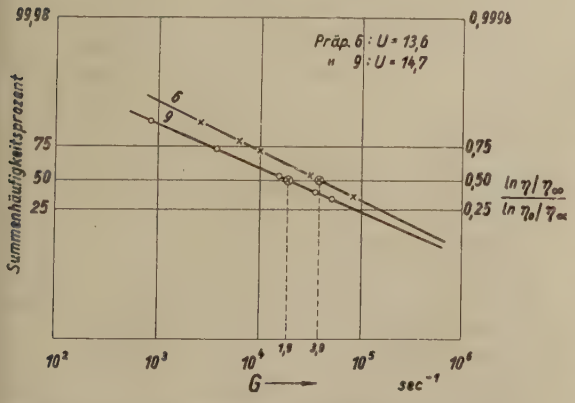


Abb. 6. Die geradegelegten Fließkurven von Polyacrylnitrilen der 2. polymerhomologen Reihe

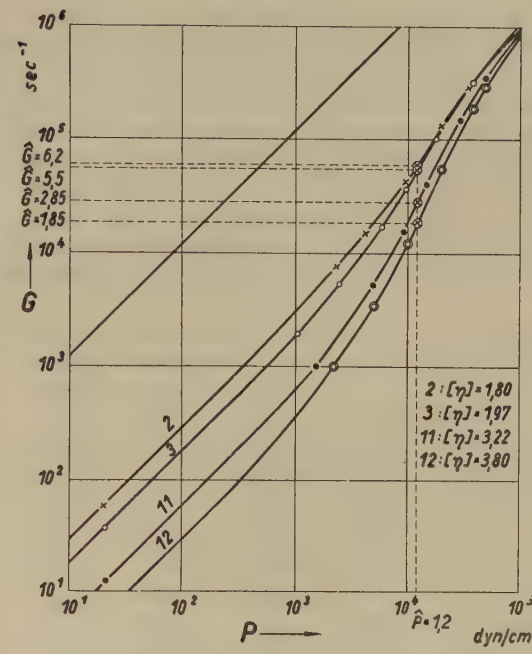


Abb. 7. Fließkurven verschiedener Polyacrylnitrile der 3. polymerhomologen Reihe

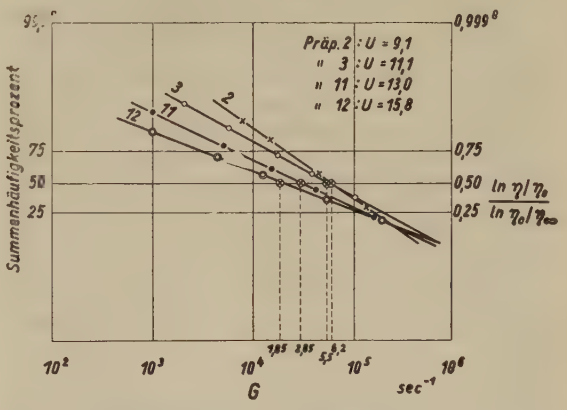


Abb. 8. Die geradegelegten Fließkurven von Polyacrylnitrilen der 3. polymerhomologen Reihe

Schließlich lassen sich noch die Fließkurven der Präparate 2, 3, 11 und 12 zu einer dritten polymerhomologen Reihe zusammenfassen (Abb. 7), deren kritische Schubspannung $\hat{P}$ bei $1{,}2 \times 10^4$ liegt. Diese Präparate sind ebenfalls mit einem geänderten Redoxsystem hergestellt worden, indem das Eisen durch eine andere Substanz ersetzt worden ist. Auch bei diesen Fließkurven wird deutlich, daß mit steigender Grenzviskosität, also mit steigendem Molekulargewicht, das kritische Geschwindigkeitsgefälle immer näher an die Abszisse heranrückt. Stellt man diese Fließ-

kurven nun ebenfalls in dem Summenwahrscheinlichkeitsnetz als Gerade dar (Abb. 8), so sieht man sehr deutlich, wie mit steigendem Molekulargewicht die Geraden immer flacher liegen, die Uneinheitlichkeit immer größer wird.

Tabelle 1

Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit nach der absoluten viskosimetrischen Methode von verschiedenen Polyacrylnitrilen

Präparat Nr.	$[\eta]$	M_{rheol}	U dzb	Polymerhomologe Reihe
1	1,04	26000	5,0	1
2	1,80	64000	9,1	3
3	1,97	67000	11,1	3
4	2,01	74000	9,7	3
5	2,04	70000	11,7	1
6	2,05	70000	13,6	2
7	2,37	83000	12,7	1
8	2,49	86500	14,7	1
9	2,71	91500	14,7	2
10	2,95	92000	6,1	1
11	3,22	103000	13,0	3
12	3,80	127000	15,8	3

In der Tab. 1 sind die Polyacrylnitrilpräparate in der Reihenfolge, in der die Grenzviskosität ansteigt, zusammengefaßt und die nach der absoluten viskosimetrischen Methode bestimmten Molekulargewichte eingetragen. Im allgemeinen steigen mit der Grenzviskosität auch die Molekulargewichte nach der absoluten viskosimetrischen Methode bis auf die Präparate 5 und 6, die trotz höherer Grenzviskosität ein niedrigeres Molekulargewicht besitzen als das Präparat 4. Die Ursache liegt ausschließlich darin, daß die Präparate verschiedenen polymerhomologen Reihen angehören, wie aus der letzten Spalte zu ersehen ist. Gleichzeitig sind in dieser Tabelle noch die aus den geradegelegten Fließkurven errechneten Werte für die Uneinheitlichkeit U in dzb eingetragen. Im allgemeinen wird in der gleichen polymerhomologen Reihe mit steigendem Molekulargewicht die Verteilung breiter, der Wert für die Uneinheitlichkeit also größer. Eine Ausnahme bilden nur die künstlich einheitlicher gestalteten Präparate 1 und 10 und dazu das Präparat 4.

Interessant ist es nun, die aus rheologischen Messungen erhaltenen Werte für die Uneinheitlichkeit mit den nach den anderen Methoden erhaltenen Werten zu vergleichen. So ist von G. V. Schulz (7) eine Methode angegeben worden, die es gestattet, aus dem viskosimetrisch und dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht die Uneinheitlichkeit zu berechnen nach der Gleichung

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1.$$

Das viskosimetrische, also das gewichtsmäßige Durchschnittsmolekulargewicht ist zunächst nach der Staudinger-Gleichung

$$Z_\eta = K_m \cdot P$$

bestimmt worden unter Verwendung einer K_m-Konstanten von $1{,}5 \times 10^{-4}$ (8). Da jedoch aus den rheologischen Messungen bereits hervorgegangen ist, daß die Polyacrylnitrilpräparate verschiedenen polymerhomologen Reihen angehören und für jede Reihe eine andere K_m-Konstante gilt, müssen diese Durchschnittswerte für das gewichtsmäßige Molekulargewicht als sehr unsicher angesehen werden, und man kann diese Werte nicht zur Uneinheitlichkeitsermittlung heranziehen.

Nun ist von Houtz (9) eine andere Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung für Polyacrylnitril aufgestellt worden,

$$[\eta] = 1{,}75 \cdot 10^{-3}\, M^{0{,}66},$$

die andere Werte für das gewichtsmäßige Durchschnittsmolekulargewicht liefert.

Schließlich hat Frind (10) noch eine weitere Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung angegeben:

$$[\eta] = 2{,}50 \cdot 10^{-3}\, M_n^{0{,}66},$$

die es gestattet, allerdings nur unter der Voraussetzung gleicher Uneinheitlichkeit, aus einer Viskositätsmessung zahlenmäßige Molekulargewichte zu errechnen, die mit dem zahlenmäßigen Durchschnittsmolekulargewicht aus osmotischen Messungen nahezu übereinstimmen.

Über den Wert dieser Art der Molekulargewichtsbestimmung kann man allerdings sehr geteilter Meinung sein. Bei einer Viskositätsmessung läßt man die Moleküle aneinander vorbeiströmen. Man hebt also letzten Endes hierbei nach der Platzwechseltheorie ein Molekül aus seiner Potentialmulde heraus und läßt es in die nächste Potentialmulde hineinspringen. In der Zwischenzeit wird das Molekül gewogen und festgestellt, wie schwer es ist. Demzufolge erhält man aus einer Viskositätsmessung gewichtsmäßige Durchschnittswerte für das Molekulargewicht. Im Gegensatz hierzu bestimmt man auf osmotischem Wege die Aktivität des Lösungsmittels, die ausschließlich durch die Anzahl der Makromoleküle bei gegebener Konzentration be-

einflußt wird. Auf diesem Wege wird also ein zahlenmäßiger Durchschnittswert für das Molekulargewicht erhalten.

Eine Übereinstimmung dieser beiden Werte ist in keinem Falle zu erwarten, da nach jeder Methode grundsätzlich etwas ganz anderes bestimmt wird. Es dürfte daher auch, wenigstens nach unserer Auffassung, gefährlich sein, den viskosimetrisch erhaltenen Gewichtswert durch Einführung von Konstanten nach einem Zahlenwert hinzuzurechnen. Da die von Frind angegebene Molekulargewichtsbeziehung außerdem nur für Präparate mit gleicher Uneinheitlichkeit gilt, lassen sich die auf diesem Wege erhaltenen Werte auch nicht zu einer Bestimmung der Uneinheitlichkeit heranziehen.

In der Tab. 2 sind die nach den verschiedenen Gleichungen aus Viskositätsmessungen errechneten Molekulargewichte dem auf osmotischem Wege erhaltenen Zahlendurchschnittsmolekulargewicht gegenübergestellt, wobei die osmotischen Messungen mit dem Hellfritz-Osmometer (11) unter Verwendung der von Doty (12) und Spurlin (13) angegebenen Gleichung

$$M = \frac{RT}{(\pi/c)_o \, d_1 \cdot g}$$

durchgeführt worden sind.

π ist der osmotische Druck in g/cm², d_1 die Dichte des Lösungsmittels und g die Schwerebeschleunigung. Hierbei ergibt sich nun, daß lediglich die von Houtz angegebene Beziehung zur Berechnung der Uneinheitlichkeit herangezogen werden kann. Die Präparate 1 und 10, die, wie schon angeführt, künstlich einheitlicher gestaltet worden sind, ergeben besonders niedrige Werte für die Uneinheitlichkeit, während die anderen Präparate alle eine relative Uneinheitlichkeit im Mittel von 0,7 haben, wie auch Houtz und Frind schon angegeben haben. Im Gegensatz zu der aus rheologischen Messungen errechneten absoluten Uneinheitlichkeit ist die mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Verteilungsbreite kaum zu erkennen.

Tabelle 2

Berechnung der relativen Uneinheitlichkeit aus viskosimetrischen und osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen

Präparat Nr.	$M_{Staudinger}$	M_{Houtz}	M_{Frind}	$M_{osm.}$	$U = \frac{M_{Houtz}}{M_{osm.}} - 1$
1	36700	15900	9200	13000	0,22
2	63700	37200	21300	24300	0,53
3	69700	41700	24000	27200	0,53
4	71000	43700	25000	29800	0,47
5	72000	44200	25800	27600	0,60
6	72500	44600	26300	27000	0,65
7	83500	56000	32300	34900	0,61
8	88000	60000	34700	35600	0,69
9	95500	71000	39800	41100	0,72
10	104000	76000	44700	62000	0,22
11	111000	89000	51300	53600	0,66
12	134000	112000	66000	62000	0,78

C. Der Einfluß von Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit auf die Viskositäts-Konzentrationskurve

Da die niedermolekularen Anteile die Viskosität einer Lösung anders beeinflussen als die hochmolekularen Anteile, kommt das Molekulargewicht und die Uneinheitlichkeit nicht nur in der Fließkurve, sondern auch in der Viskoitäts-Konzentrationskurve zum Ausdruck.

Bestimmt man die Viskositäten einer Konzentrationsreihe bis zu den extremen Verdünnungen unter Einhalten besonderer Vorsichtsmaßnahmen (14), so beobachtet man das Auftreten von Maximum- oder Minimumeffekten.

Diese Viskositätseffekte im Gebiet der extremen Verdünnungen sind heute noch nicht allgemein anerkannt. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich hierbei lediglich um einen Viskosimetereffekt handelt, indem die Makromoleküle an der Kapillarwand adsorbiert werden und durch Verengung der Kapillare den Viskositätsanstieg verursachen. Patat und Elias (15) führen diese Effekte auf sekundäre Einflüsse wie das Vorhandensein von Mikrostaubteilchen zurück oder erklären sie mit der bei steigender Verdünnung zunehmenden Fehlerbreite. Dem muß jedoch entgegengehalten werden, daß Staudinger (16) und ebenso Kern (17) sehr bald am Beispiel der Polyacrylsäuren festgestellt haben, daß die zur Bestimmung der Grenzviskositätszahl erforderliche Extrapolation der η_{sp}/c-Werte nicht dem tatsächlichen Fließverhalten entspricht, sondern daß diese Werte im Gebiet hoher Verdünnung ansteigen. Sie haben damals das unerwartete Ansteigen der η_{sp}/c-Werte auf die ionogenen COOH-Gruppen an der Oberfläche dieser Fadenmoleküle zurückgeführt, da die COOH-Gruppen das Molekül stark negativ aufladen, und diesen Viskositätseffekt als „Polyelektrolyt-Effekt" bezeichnet.

Im Gegensatz zu dieser Annahme hat Flory (18) die gleiche Erscheinung an Lösungen von anderen Hochpolymeren beobachtet, und ebenso hat Umstätter (19) in einer Diskussionsbemerkung auf dem 2. Internationalen Rheologenkongreß im April 1953 gezeigt, daß das Wiederansteigen der η_{sp}/c-Werte im Gebiet der extremen Verdünnungen eine allgemeine Erscheinung der hochpolymeren Substanzen ist. Auch der Verfasser hat in einer Arbeit (20) die Viskositätseffekte von Cellulose, Kautschuk und Polyacrylnitril aufgezeigt. Grundsätzlich muß hierzu bemerkt werden, daß zum Messen der Viskosität im extrem verdünnten Gebiet alle üblichen Viskosimeter, wie Ostwald- und Ubbelohde-Viskosimeter, ver-

sagen, da die Meßfehler infolge der Hagenbach-, Couette-, Relaxations- und Steighöhenkorrekturen größer sind als die Differenz zwischen der Auslaufzeit für die Lösung und Lösungsmittel. Damit liegen die Viskositätseffekte innerhalb der Fehlergrenzen des Viskosimeters und können nicht zuverlässig erfaßt werden. Aus dem gleichen Grund ist der immer wieder vorgebrachte Vorschlag, man soll diese Effekte mit einem anderen Viskosimetertyp, z. B. mit dem Couette-Viskosimeter, messen, nicht durchführbar, da das Couette-Viskosimeter noch um beinahe zwei Größenordnungen ungenauer arbeitet als das Kapillarviskosimeter.

Zuverlässige Messungen im Gebiet der extremen Verdünnungen lassen sich nur mit speziellen Ausführungsformen von Kapillarviskosimetern erreichen, die ausschließlich Relativmessungen mit besonders geringem Wiederholstreubereich durchzuführen gestatten. Dazu muß die Hagenbach-Couette-Korrektur um eine weitere Dezimale herabgedrückt werden, was nur mit Langkapillargeräten, den sogenannten Master-Viskosimetern (21), möglich ist. Zu diesen Geräten gehört das Freifluß-Viskosimeter nach Umstätter (22), mit dem auch der Verfasser seine Messungen im Gebiet der extremen Verdünnungen durchgeführt hat.

Das Freifluß-Viskosimeter gestattet, bei einer Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,002° C, einer Verweilzeit von 30 Minuten und einer Auslaufzeit von mindestens 1000 sec auf 0,03 sec genau zu messen. Erst mit dieser Genauigkeit sind die Minimum- und Maximumeffekte der Viskosität-Konzentrationskurve im extrem verdünnten Gebiet reproduzierbar zu erfassen. Dann lassen sich auch gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen. Je höher das Molekulargewicht ist, desto schärfer ist der Extremwert, das Minimum oder Maximum der Viskosität-Konzentrationskurve, ausgeprägt und desto mehr ist dieser Wert nach der Konzentration Null hin verschoben. Außerdem ist dieser Effekt bei einheitlicheren Substanzen ausgeprägter als bei uneinheitlicheren, wie an einem Beispiel auch gezeigt werden soll.

Die Tatsache, daß die η_{sp}/c-Werte im Gebiet der extrem verdünnten Lösungen ansteigen, wird damit erklärt, daß in diesem Gebiet die Lösungsmittelmoleküle gegenüber den Makromolekülen im Überschuß vorhanden sind. So können sich die Makromoleküle immer stärker entknäueln, wodurch frei drehbare Gruppen beweglicher werden und damit den Viskositätsanstieg verursachen.

Hierbei handelt es sich also ebenfalls um eine Auswirkung der Strukturviskosität.

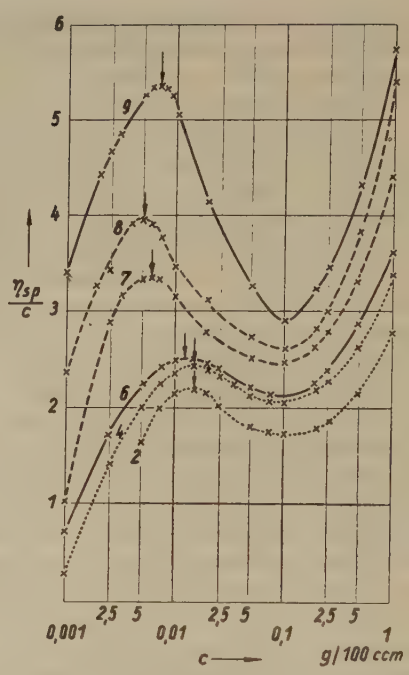


Abb. 9. Die Viskositätskonzentrationskurven von je zwei Polyacrylnitrilen jeder polymerhomologen Reihe

Für die absolute viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung ist die Aufnahme einer derartigen Viskosität-Konzentrationskurve erforderlich (23) zur Ermittlung des Extremwertes $\check{c}$. Trägt man nun von einigen Polyacrylnitrilpräparaten (Abb. 9) die mit der geschilderten Genauigkeit bestimmten η_{sp}/c-Werte gegen die Konzentration in ein halblogarithmisches Koordinatensystem ein, so findet man, daß die Kurven für Polyacrylnitril (als vermutlich verzweigtes) Makromolekül in Dimethylformamid durch ein Maximum als Extremwert charakterisiert sind. Für jede polymerhomologe Reihe wird auch hier die Gesetzmäßigkeit bestätigt: Je höher das Molekulargewicht, desto mehr ist der Extremwert nach der Konzentration Null hin verschoben und desto ausgeprägter ist dieser Viskositätseffekt. Die Polymerisate 7 und 8 gehören zur ersten polymerhomologen Reihe, 6 und 9 zur zweiten und 2 und 4 zur dritten. In dem Kurvenverlauf kommt außerdem die Uneinheitlichkeit zum Ausdruck, die an diesen Beispielen jedoch schwer zu erkennen ist.

Im Gegensatz zum Polyacrylnitril wird die Viskosität-Konzentrationskurve der linear gebauten Cellulose, gemessen als Nitrocellulose in Butylacetat, durch ein Minimum charakterisiert (Abb. 10). In diesem Fall ist ein Zellstoff mit dem Molekular-

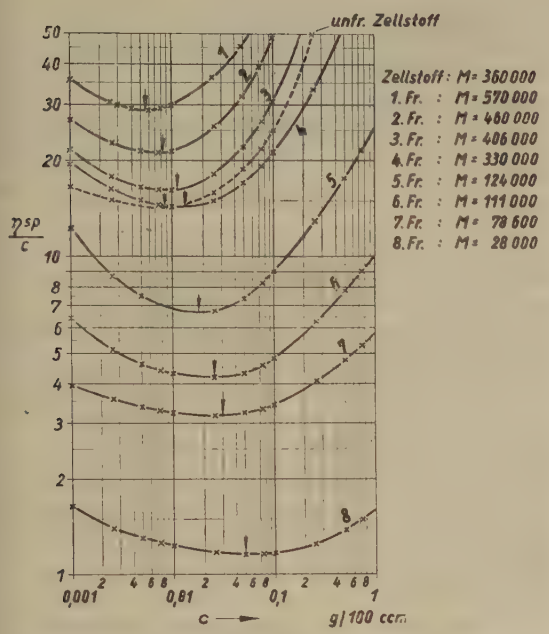


Abb. 10. Die Viskositätskonzentrationskurven eines nitrierten Zellstoffes und seiner Fraktionen in Butylacetat

gewicht $M = 360\,000$ in acht Fraktionen zerlegt und die Viskositätskonzentrationskurve des unfraktionierten Zellstoffes und der Fraktionen in Butylacetat aufgenommen worden. Außer den bereits genannten Gesetzmäßigkeiten, die man auch hier bestätigt findet, erkennt man die größere Uneinheitlichkeit des unfraktionierten Zellstoffes an dem breiteren Kurvenverlauf, im Gegensatz zu den Fraktionen mit annähernd gleichem Molekulargewicht.

Das genaue Auffinden des Extremwertes durch einfaches Anlegen der Tangente an die Kurve parallel zur Abszisse bereitet oft Schwierigkeiten. Daher ist von Winkler (24) ein mathematisches Verfahren mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ausgearbeitet worden, welches die Genauigkeit wesentlich erhöht. Im einzelnen beruht dieses Verfahren darauf, daß man jede gegebene Funktion, z. B. $\eta_{sp}/c = f(c)$ oder, etwas umschrieben, $\gamma = \eta_{sp}/c$ und $x = \log c + K$ (c = Konzentration in g/100 ccm und K = Konstante), durch eine Potenzfunktion annähern kann. Es wird hier eine Potenzfunktion dritten Grades vorgeschlagen:

$$\gamma = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3;$$

wird nun diese Gleichung nach x differenziert, so erhält man

$$\frac{d\gamma}{dx} = A_1 + 2A_2 x + 3A_3 x^2.$$

Setzt man nun die rechte Seite dieser Gleichung gleich Null und löst nach x auf, so findet man die beiden Extremwerte (x_1 = Minimum, x_2 = Maximum)

$$x_{1,2} = -\frac{A_2}{3A_3} \pm \sqrt{\frac{A_2^2}{9A_3} - \frac{A_1}{3A_3}}.$$

Der richtige Wert des Minimums x_{min} kann ohne weiteres an Hand der γ-Werte festgestellt werden.

Es ergibt sich dann:

$$\log c_{min} = x_{min} - K.$$

K ist dabei die Konstante, die so gewählt worden ist, daß man für x in der Gleichung $x = \log c + K$ positive Werte erhält.

Die Koeffizienten A_0, A_1, A_2, A_3 werden so bestimmt, daß die Quadratsumme der Abweichungen für die verschiedenen Konzentrationen c_i bzw. x_i ein Minimum wird. Dabei sind die Genauigkeiten der γ-Werte zu beachten, was durch deren „Gewichte" p berücksichtigt wird. Geht man von der Voraussetzung gleicher Genauigkeit aus, so ist p gleich der Anzahl der verwendeten Meßpunkte.

Nun gibt es noch eine Reihe von polymeren Substanzen, deren Lösungen infolge des zu niedrigen Molekulargewichtes keine Strukturviskosität innerhalb des meßbaren Bereiches erkennen lassen, die aber technisch von Bedeutung sind, z. B. die polykondensierte ε-Aminocapronsäure (Perlon) und die mit Äthylenglykol kondensierte Terephthalsäure (Terylen). Bei diesen Substanzen bietet nur das Aufstellen der Viskositäts-Konzentrationskurve die Möglichkeit, aus rheologischen Messungen Aussagen über die Uneinheitlichkeit zu machen.

Deshalb sind zwei Perlon-Präparate ausgesucht worden, die annähernd das gleiche

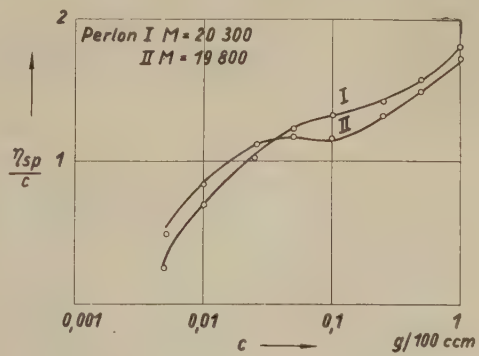


Abb. 11. Die Viskositätskonzentrationskurven von unterschiedlichen Poly-ε-aminocaprolactam-Präparaten

Molekulargewicht, aber verschiedene Uneinheitlichkeit besitzen. Die Molekulargewichtsbestimmung ist nach Matthes (25) durchgeführt worden. Das Präparat I mit dem Molekulargewicht $M = 20\,300$ hat bei der Probeentnahme an verschiedenen Stellen Differenzen von 8 Polymerisationsgradeinheiten ergeben, während das Präparat II mit dem Molekulargewicht $M = 19\,800$ ohne Rührung hergestellt wurde und bei der Probeentnahme an verschiedenen Stellen Differenzen von 60 Polymerisationsgradeinheiten aufweist. Abbildung 11 zeigt nun, wenn man die η_{sp}/c-Werte gegen die Konzentration aufträgt, daß der Kurvenverlauf des einheitlicheren Präparates I steiler ist als der des uneinheitlichen Präparates II. So sind die Viskositätseffekte von einheitlicheren Hochpolymeren immer ausgeprägter als von uneinheitlicheren.

Zusammenfassung

Untersucht man mit dem Strukturviskosimeter nach Umstätter das Fließverhalten der Lösungen von Hochpolymeren über einen Bereich von vier Zehnerpotenzen, so erhält man eine Fließkurve als Integralkurve über die Molekulargewichte, welche für das Zustandekommen des Fließverhaltens verantwortlich sind. Legt man diese Fließkurve in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz gerade, so findet man das kritische Geschwindigkeitsgefälle im Schnittpunkt der Geraden mit der Abszissenparallelen bei 50% sehr genau als eine dem Molekulargewicht streng proportionale Größe. Gleichzeitig bildet die Neigung dieser Geraden als gerade gelegte Integralkurve ein direktes Maß für die Uneinheitlichkeit. Auf diese Weise werden absolute Werte für die Uneinheitlichkeit erhalten.

Am Beispiel von verschieden hergestellten Polyacrylnitrilpolymerisaten wird die Durchführung der Messungen gezeigt, wobei sich ergibt, daß je nach dem bei der Polymerisation verwendeten Redoxsystem die Polymerisate verschiedenen polymerhomologen Reihen zugeordnet werden müssen. Ein Vergleich der absoluten Werte für die Uneinheitlichkeit mit den relativen Werten, die man nach der Formel von G. V. Schulz erhält, zeigt die Unterschiede auf.

Da zu einer absoluten viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung der Extremwert der Viskosität-Konzentrationskurve bestimmt werden muß, werden abschließend die Viskositätseffekte im Gebiet der extremen Verdünnungen diskutiert.

Schrifttum

1) Umstätter, H., Strukturmechanik. Ein Beitrag zur Physik der Kolloide (Dresden und Leipzig 1948).
2) Umstätter, H., Z. Elektrochem. **54**, 374 (1950); Kolloid-Z. **139**, 120 (1954).
3) Edelmann, K., Faserforschg. u. Textiltechnik **5**, 325 (1954).
4) Edelmann, K., Faserforschg. u. Textiltechnik **3**, 344, 412 (1952).
5) Umstätter, H., Einführung in die Viskosimetrie, S. 25 (Berlin 1952); K. Edelmann, Faserforschg. u. Textiltechnik **5**, 59 (1954).
6) Umstätter, H., Einführung in die Viskosimetrie S. 96 (Berlin 1952).
7) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. **52**, 1 (1942).
8) USP 2404713, 2404714 vom 23. 7. 1946; USP 2467553 vom 19. 4. 1949.
9) Houtz, R. C., Textile Res. J. **20**, 786 (1950).
10) Frind, H., Faserforschg. u. Textiltechnik **5**, 540 (1954).
11) Hellfritz, H., Makromolek. Chem. **7**, 184 (1951).
12) Doty, P. M., Ind. u. Engin. Chem. **38**, 682 (1946).
13) Spurlin, H. M. und I. H. Elliot, Kunststoffe **41**, 62 (1951).
14) Umstätter, H., Einführung in die Viskosimetrie, S. 126ff. (Berlin 1952).
15) Patat, F. und H. G. Elias, Makromolek. Chem. **14**, 40 (1954).
16) Staudinger, H. und E. Trommsdorf, Liebigs Ann. **502**, 201 (1933).
17) Kern, W., Z. physik. Chemie A **181**, 249, 283 (1938).
18) Flory, P. I. u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **73**, 1904 (1951); J. Polymer Sci. **9**, 381 (1952); **10**, 121 (1953).
19) Umstätter, H., Makromolek. Chem. **15**, 94 (1954).
20) Edelmann, K., Faserforschg. u. Textiltechnik **5**, 139 (1954).
21) Umstätter, H., Erdöl und Kohle **1954**, 436.
22) Umstätter, H., Einführung in die Viskosimetrie, S. 87 (Berlin 1952).
23) Edelmann, K., Faserforschg. u. Textiltechnik **5**, 325 (1954); Kautschuk und Gummi **8**, WT 14 (1955).
24) Winkler, F., Faserforschg. u. Textiltechnik **6**, 164 (1955).
25) Matthes, A., Makromolek. Chem. **13**, 99 (1954)

Diskussion

H. Umstätter (Berlin): Mir war in Ihrem Vortrag neu, daß es gelungen ist, die Maxima und Minima der Viskositätskonzentrationskurve genauer auszurechnen. Diese Tatsache ist für die absoluten viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen von Elastomeren richtig.

G. Schurz (Graz): Ich möchte auf die Frage der Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Viskosität von Polyacrylnitril zurückkommen. Wir haben das Molekulargewicht osmotisch an Fraktionen gemessen. Von anderer Seite ist es mit der Ultrazentrifuge bestimmt worden. Osmotisch haben wir gefunden, daß eine lineare Extrapolation nicht möglich ist. Die dritte Variable ist nicht so groß, daß sie eine sehr steile Kurve ergibt. Man kann also keineswegs linear extrapolieren, und wenn man wirklich graphisch extrapoliert, sind die osmotischen Werte sehr tief. Man bekommt auf diese Weise eine Beziehung, die der Gleichung von Doty und Spurlin, wie Sie sie angegeben haben, ungefähr gleicht.

Will man aber die richtigen Werte haben, Gewichtsmittelwerte oder Werte, die ihm ähnlich sind, dann bekommt man Werte, die doppelt so hoch sind. So ergibt die Beziehung zwischen Viskosität und Molgewicht von Polyacrylnitril ungefähr doppelt so hohe Molgewichte wie aus der Gleichung nach Doty und Spurlin. Ich weiß nicht, wie das in Ihre Berechnungen hereinpassen wird.

K. Edelmann (Berlin): Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse des Molgewichtes liegen darin, daß man auf osmotischem Wege den zahlenmäßigen

Durchschnittswert für das Molgewicht bestimmt und auf dem üblichen viskosimetrischen Wege einen dem gewichtsmäßigen Durchschnittswert naheliegenden Wert. Auch bei unseren Bestimmungen sind die osmotisch bestimmten Werte etwas größer als halb so groß wie die viskosimetrisch bestimmten. Nach der absoluten viskosimetrischen Methode erhält man einen gewichtsmäßigen Durchschnittswert für das Molgewicht.

K. Bischoff (Mainz): Wie haben Sie bei der osmotischen Bestimmung extrapoliert? Wir haben gefunden, daß man mit logarithmischer Auftragung oder unter Verwendung der Quadratwurzel extrapolieren kann. Der dritte Virialkoeffizient ist so groß, daß man linear nicht mehr hinkommt. Wahrscheinlich kommt das daher, daß die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Polyacrylnitril besonders groß ist.

K. Edelmann (Berlin): Wie groß diese Wechselwirkung ist, sieht man auch an dem starken Ansteigen und Fallen der Viskositätskonzentrationskurve. Die Schwierigkeit beim Extrapolieren haben wir in dem Maße nicht beobachten können. Wir finden nur, daß die Werte der verdünnten Lösungen immer stärker streuen als die der konzentrierten Lösungen. Hierdurch wird die Extrapolation nach der Konzentration Null etwas unsicher.

A. Dobry (Paris): Ich möchte zu den osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen etwas sagen. Im allgemeinen kann man die Extrapolation sehr gut vornehmen, wenn für die zu untersuchende Substanz zwei Lösungsmittel zur Verfügung stehen. Bei Polyacrylnitril liegt die Schwierigkeit darin, daß keine große Auswahl an Lösungsmitteln vorhanden ist. Es ist Polyacrylnitril aber auch leicht in einer gesättigten Natriumperchloratlösung löslich. So kann man die Messungen in Dimethylformamid mit denen in Natriumperchloratlösung vergleichen und viel besser extrapolieren. Haben Sie das versucht?

K. Edelmann (Berlin): Nein, noch nicht.

H. Umstätter (Berlin): Wenn ich recht verstanden habe, meinten Sie doch, daß es sich um reine Genauigkeitsfragen bei der Extrapolation handelt, weil der Effekt sehr klein ist. Ist er nicht bei dem anderen Lösungsmittel von ähnlicher Größenordnung?

A. Dobry (Paris): Ich habe den Versuch durchgeführt. Aber ich konnte nicht vergleichen, weil es sich um sehr verschiedene Molekulargewichte handelte. Die Messungen sind jedoch sehr einfach, und die analytische Bestimmung ist auch sehr einfach, denn man braucht nur die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl durchzuführen. Lediglich beim Arbeiten in wäßriger Lösung ist der Kapillareffekt sehr unangenehm und schwer zu korrigieren. Der osmotische Druck ist klein, und eventuelle Verunreinigungen wirken sehr stark auf die kapillare Steighöhe. Man muß also sehr sauber arbeiten. In organischen Lösungsmitteln wirkt sich der störende Einfluß nicht derartig aus.

H. Umstätter (Berlin): Die Schwierigkeiten bei den osmotischen Messungen sind groß, vor allem die Membranfrage ist wohl ein heikles Problem.

K. Bischoff (Mainz): Ich möchte Herrn Edelmann fragen, ob er versucht hat, seine Uneinheitlichkeiten zu den üblichen Uneinheitlichkeiten zahlenmäßig in Beziehung zu setzen. Diese Methode ergibt doch irgendeinen Mittelwert. Wo liegt er etwa?

K. Edelmann (Berlin): Der Mittelwert liegt etwa bei 12—15 dzb.

K. Bischoff (Mainz): Dann müßte doch die Möglichkeit bestehen, aus der Darstellung Ihrer geradegelegten Fließkurven die wirkliche Uneinheitlichkeit zu berechnen, deren Zahlenwerte in irgendeiner Beziehung zu der üblichen Uneinheitlichkeit steht.

K. Edelmann (Berlin): Die Uneinheitlichkeit aus der geradegelegten Fließkurve dürfte, soweit ich orientiert bin, die erste und bisher einzige Methode sein, um absolute Werte für die Uneinheitlichkeit zu erhalten. Im Gegensatz hierzu liefert die Uneinheitlichkeit nach G. V. Schulz nach der Gleichung

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

relative Werte, so daß sich die Ergebnisse nicht vergleichen lassen, abgesehen von den Schwierigkeiten, mit denen M_w und M_n in ihrer Genauigkeit belastet sind.

Nun ist es natürlich so, daß für die Praxis wahrscheinlich die relativen Werte für die Uneinheitlichkeit interessanter sind als die absoluten Werte. Wir sind daher jetzt dabei, die absoluten Werte der Uneinheitlichkeit zum Molgewicht oder zu der Größe $\hat{G}$, dem Schnittpunkt der gerade gelegten Fließkurve mit der Abszissenparallelen bei 50%, in Beziehung zu setzen, wobei allerdings der Logarithmus zu berücksichtigen ist. So hoffen wir, ebenfalls relative Werte für die Uneinheitlichkeit zu erhalten, die wir dann in Prozent ausdrücken wollen.

Außerdem sind wir dabei, die Polyacrylnitrilpolymerisate zu fraktionieren. G. V. Schulz hat voriges Jahr am Beispiel der Zellulose einen neuen Weg aufgezeigt, um aus der integralen Verteilungsfunktion genaue Werte für M_w und M_n zu erhalten. Da diese Werte aus Fraktionierungen stammen, sind sie wesentlich genauer als die aus unfraktioniertem Material gewonnenen. Dann wollen wir die beiden Werte für die relative Uneinheitlichkeit vergleichen.

G. Schurz (Graz): Die Ausführungen von Herrn Bischoff waren sehr interessant, weil wir von anderen Messungen her ebenfalls zu der Ansicht gekommen sind, daß bei Polyacrylnitril die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel besonders stark ist.

Der Vorschlag, die Messungen an Polyacrylnitril auch in gesättigter Natriumperchloratlösung durchzuführen, ist für rein physikalische Fragen wahrscheinlich sehr gut. Wir haben es nicht versucht. Nur glauben wir aus spektroskopischen Messungen schließen zu müssen, daß in der Natriumperchloratlösung mit dem Polyacrylnitril sehr viel passiert, und ich weiß nicht, ob man ohne weiteres sagen kann, daß es sich noch um Polyacrylnitril handelt. Zumindest ist es nicht mehr das Polyacrylnitril, das wir verspinnen, wenn wir die entsprechenden Fasern herstellen.

Eine grundsätzliche Frage ist die, ob es überhaupt sinnvoll ist, eine molekulare Verteilung durch eine einzige Zahl darzustellen. Das heißt doch, Sie pressen die Verteilung in eine mathematische Kurve und stellen diese Kurve durch Angabe eines Parameters dar. Was geschieht, wenn die Verteilung unsymmetrisch ist? Ich muß sagen, ich glaube nicht einmal, daß die Fließkurven symmetrisch sind, und wenn das nicht der Fall ist, kann ein Zahlenwert dafür nur eine Näherungsmethode darstellen.

K. Edelmann (Berlin): Wir haben bei unseren zahlreichen rheologischen Messungen noch keine einzige unsymmetrische Fließkurve gefunden. Das Ausdrücken der Uneinheitlichkeit durch eine Zahl ist natürlich eine sehr vereinfachte Form, die keine Auskunft über die Art der Verteilung gibt. Sie soll nur mehr aussagen als das Molekulargewicht allein und andererseits die zeitraubende Fraktionierung ersparen.

G. Schurz (Graz): Bei den Werten für die Uneinheitlichkeit nach G. V. Schulz wird meist das viskosimetrisch gemessene Molekulargewicht durch das osmotische Molekulargewicht dividiert. Viskosimetrisch mißt man ja nicht das Gewichtsmittel, sondern den viskosimetrischen Mittelwert, der gegeben ist durch

$$\left(\frac{\Sigma n m^{a+1}}{\Sigma n m^{a-1}}\right)^{1-a},$$

also jedenfalls eine starke Abhängigkeit des Mittelwertes von a aufweist. Nun zeigen aber genaue Messungen, daß die Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung, also die Grenzviskosität

$$[\eta] = K \cdot n^a,$$

daß auch hier a über den engen Bereich nicht konstant ist. Wenn das nun in dem Molekulargewichtsbereich, den Sie gemessen haben, der Fall wäre, so müßte sich die Uneinheitlichkeit aus diesem Grunde ändern und könnte auch deshalb kein gutes Maß sein. Auf diese Fehlermöglichkeiten möchte ich nur hinweisen.

Wie Sie schon andeuteten, kam mir schon vor 2 Jahren als wesentliche Ergänzung zu Ihren Messungen der Gedanke, Sie müßten versuchen, dieselben Proben, von denen Sie die Uneinheitlichkeit in dzb angeben, nach der alten Methode zu fraktionieren, so daß Sie von derselben Probe die richtige Verteilungskurve aufstellen können. Dann erst könnte man experimentell vergleichen, und richtig sagen, das ist ein Maß für die Verteilungsbreite, und man würde wahrscheinlich auch sehr interessante Einzelheiten noch sehen.

H. Umstätter (Berlin): Was die Mittelwerte anbelangt, so erhält man schon zweierlei, wenn man nach unseren Methoden und nach der von Staudinger arbeitet. Staudinger nimmt ja an, daß die spezifische Viskosität einer Konstanten und Molekulargewicht und Konzentration proportional ist.

Wenn man sich vorstellt, daß die Substanz sehr stark polymolekular zusammengesetzt ist und man sich diese polymolekulare Lösung aufgebaut denkt aus einem Gemisch von verschiedenen Lösungen einheitlicher Konzentration, dann müßte man zunächst einmal ansetzen

$$\ln \eta = a_1 \cdot \ln \eta + b \cdot \ln \eta_2,$$

d. h. in erster Näherung sind zunächst die Molenbrüche mal Logarithmen der Viskositäten additiv. Nur für den Fall, daß diese Viskositäten sehr klein sind, kann man diese logarithmische Abhängigkeit durch eine lineare ersetzen. Also streng genommen gibt die Staudingersche Beziehung keinen exakten Gewichtsmittelwert. Das ist nur in erster Näherung der Fall. Wenn man jetzt noch hinzurechnet, daß diese Extrapolation auf die kleinen Viskositätswerte nun auch nicht mehr genau stimmt, dann wird die Sachlage noch komplizierter. Was wir finden, ist eine Gaußsche Summenwahrscheinlichkeitskurve. Darum möchte ich zu den Ausführungen von Herrn Schurz noch sagen, daß diese Summenwahrscheinlichkeitskurve von uns untersucht wurde in einem Bereich von 6 Zehnerpotenzen des Geschwindigkeitsgefälles. Aber in dieser Summenwahrscheinlichkeitskurve steckt nicht nur die Uneinheitlichkeit allein. Also es ist prinzipiell möglich, daß wir einmal auch eine andere Kurve als eine reine Gaußsche Summenwahrscheinlichkeitskurve finden. Bisher haben wir sie jedoch noch nicht gefunden; denn die meisten Fließkurven, die wir auf diese Weise untersucht haben, ließen sich mit ziemlicher Genauigkeit als Gaußsche Summenwahrscheinlichkeitskurven darstellen. Das, was hierbei herauskommt, ist ein wahrscheinlichster Wert für die Relaxationsdauer. Unter der Voraussetzung, daß die Relaxationsdauer gleich einer Konstanten mal dem Molgewicht ist, würden wir einen wahrscheinlichsten Gewichtsmittelwert bekommen. Aber das ist nicht vollkommen identisch mit dem Staudingerschen Gewichtsmittelwert, sondern eben nur genähert gleich.

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Neuere Geräte zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung*)

Von H. Umstätter

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

Einleitung

Bei der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung kommt es, wie bei anderen Methoden der Teilchengrößenbestimmung, z. T. ebenfalls darauf an, sehr geringe Differenzen möglichst genau zu messen. Das hängt im allgemeinen damit zusammen, daß man, um leicht übersehbare Verhältnisse zu schaffen, gezwungen ist, in verdünnter Lösung zu arbeiten, in der die zu beobachtenden Effekte sehr gering sind. Andererseits ist aber der Molekulargewichtsbereich der Hochpolymeren sehr weit ausgebreitet, so daß auch Meßgeräte zur Verfügung stehen müssen, mit denen in sehr weiten Bereichen Messungen angestellt werden können. Die im folgenden beschriebenen Meßgeräte haben z. T. eine Nachweisempfindlichkeit von ± 0,01 Prozent des Meßwertes, z. T. erlauben sie Messungen in einem Geschwindigkeitsgefällebereich von 6 Zehnerpotenzen und Viskositätsmessungen in einem Bereich von 12 Zehnerpotenzen. Ferner können Viskositätseffekte an Suspensionen von bereits

*) Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

mikroskopisch sichtbarer Teilchengröße ausgeführt werden.

I. Kapillarviskosimeter

1. *Das Freifluß-Viskosimeter*

Bekanntlich beruhen diese Geräte auf dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz

$$\eta = \frac{r^4 \pi \cdot h \cdot \varrho \cdot g \cdot t}{8 \cdot Q \cdot l} \,. \qquad [1]$$

Daraus erkennt man sofort, daß sich alle Größen dieser Gleichung bis auf t in einer einzigen Gerätekonstanten zusammenfassen lassen, so daß die Messung der kinematischen Viskosität η/ϱ sich auf eine Zeitmessung zurückführen läßt. Die Zeitmessung ist aber die genaueste Messung, die wir kennen. Schon eine gewöhnliche Taschenuhr weist in der Regel einen Gangunterschied von nur 30 sec/Tag (1 Tag = 86 400 sec) auf, was einem Vergleich-Streubereich von nur 0,035 % entspricht; der Wiederhol-Streubereich ist in der Regel noch um eine Größenordnung kleiner. Solche Genauigkeiten werden von anderen Meßgeräten dieser Preislage kaum erreicht. Die modernen Quarzuhren erreichen Gangunterschiede von nur 10^{-6} %. So kommt es, daß die Kapillarviskosimeter nicht nur die billigsten, sondern auch die weitaus genauesten Geräte sind und die Fundamentalmessungen auch heute noch mit Langkapillarviskosimetern ausgeführt werden. Lange Kapillaren verwendet man deshalb, weil die Flüssigkeit dann mit besonders geringer kinetischer Energie ausströmt, was die Voraussetzung für die Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes ist.

Master-Viskosimeter nennen die Engländer heute diese Type von Geräten, die erstmalig vor 24 Jahren in Deutschland beschrieben und verwendet wurden (Karrer, Berl und Umstätter, Z. f. phys. Chem. A. 152, 150 (1931)). Als Freifluß-Viskosimeter liegt es jetzt im DIN-Entwurf 53 016 vor.

Gegenüber den ausländischen Konstruktionen hat es folgende besondere Kennzeichen:

Es besitzt 3 Meßkugeln von 1, 2 und 5 ml Inhalt, die auch so benutzt werden können, daß man 1 + 2 = 3 ml, ferner 2 + 5 = 7 ml und 1 + 2 + 5 = 8 ml ausfließen lassen kann, und zwar entweder mit hängendem Niveau oder durch Ausfluß in das Dewar-Weinhold-Gefäß, so daß eine einzige Kapillare 12 Meßbereiche umfaßt (Multikapillare). Freifluß-Viskosimeter heißt das Gerät deshalb, weil die erweiterte Ausflußröhre mindestens 15mal so dick sein muß und nur halb so lang sein darf wie die Meßkapillare; dann beträgt nämlich der Strömungswiderstand in diesem Teil der Röhre nur den $1:10^{-5}$. Teil des Strömungswiderstandes in der Meßkapillare. Die Flüssigkeit kann daher auch dann noch praktisch frei von Strömungswiderständen ausfließen, wenn dieser Teil der Röhre nicht temperiert ist. So erreicht man, daß das Gerät gereinigt werden kann, ohne es aus dem Stativ zu nehmen, was von großer Wichtigkeit ist, weil Glasgeräte selten während der Messung, häufig aber bei der Reinigung zerbrechen.

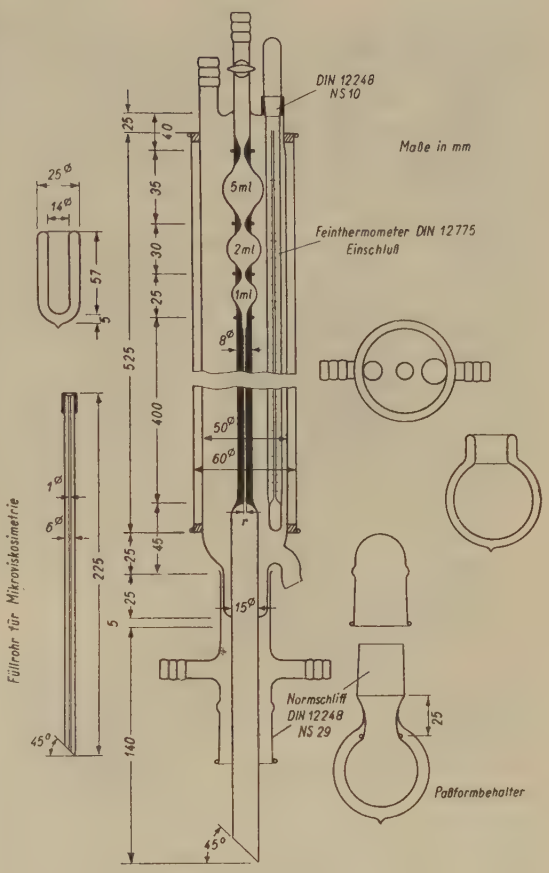


Abb. 1. Das Freiflußviskosimeter

2. *Das Strukturviskosimeter*

Aus Gl. [1] geht hervor, daß der Meßbereich von der 4. Potenz des Kapillarradius abhängt, so daß schon mit einem Radienverhältnis von 1:10 ein Meßbereich von 1:10 000 bestrichen werden kann. Verändert man außerdem noch den Druck im Verhältnis 1:10 sowie die Zeit und die Ka-

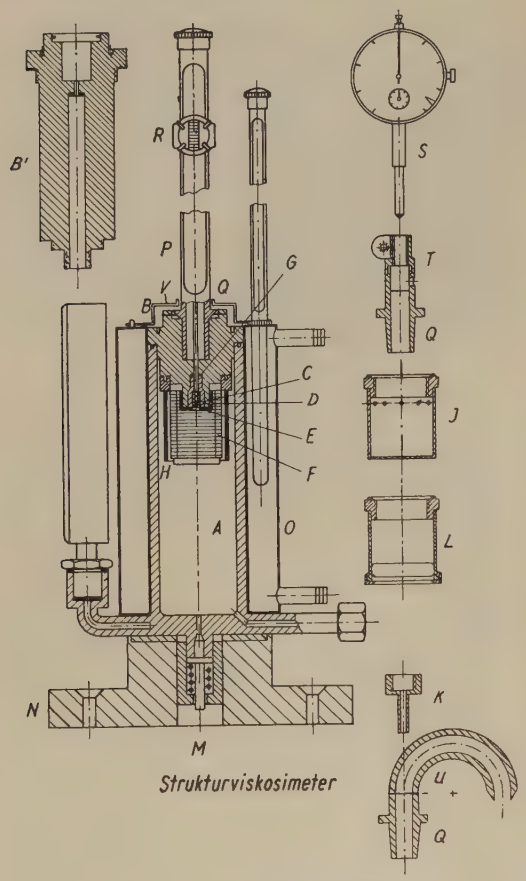


Abb. 2. Das Strukturviskosimeter

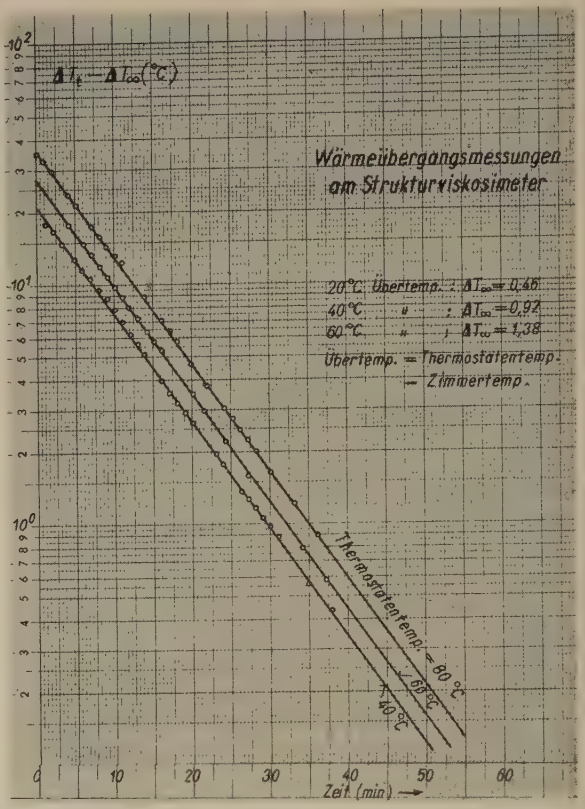

$\Delta T_t - \Delta T_\infty$ (°C)
Wärmeübergangsmessungen am Strukturviskosimeter
20 °C Übertemp. : $\Delta T_\infty = 0,46$
40 °C " : $\Delta T_\infty = 0,92$
60 °C " : $\Delta T_\infty = 1,38$
Übertemp. = Thermostatentemp. – Zimmertemp.
Thermostatentemp. = 80 °C
60 °C
40 °C
Zeit (min)

Abb. 3. Temperierkurve des Strukturviskosimeters

pillarenlänge je 1:10, so kann ein Meßbereich von 7 Zehnerpotenzen bestrichen werden. Auch dieses Gerät ist zur Normung vorgeschlagen worden, weil man bis zu 10 Meßpunkte bei verschiedenen Transpirationsdrücken mit einer Füllung vermessen kann, so daß die Aufnahme einer Fließkurve nicht mehr Zeit beansprucht als die einer VT-Kurve. Das Gerät ist in der Abb. 2 dargestellt. Es ist neuerdings auch mit einem Überlaufrohr ausgerüstet, um auch Schmierfette prüfen zu können, die nicht völlig blasenfrei zu halten sind; in diesem Falle ergibt das Gerät nicht, wie normal, Zentipoise, sondern wie das Freifluß-Viskosimeter Zentistokes. Bei höheren Temperaturen ist zu beachten, daß die Konvergenztemperatur unter der Temperatur im Temperiermantel liegt, so daß die Temperatur etwas höher gehalten werden muß; um wieviel, zeigt Abb. 3.

Alle näheren Details sind, wie beim Freifluß-Viskosimeter, aus dem Normblatt zu entnehmen (DIN 53016).

II. Rotationsviskosimeter

Neuerdings macht sich in steigendem Maße das Bedürfnis nach Rotationsviskosimetern bemerkbar. Ausgelöst wurde dasselbe durch die Prüfung der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Bei diesen ist die Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle abhängig. Ist dieses nun veränderlich, wie in der Kapillare, wo es in der Nähe der Wand seinen höchsten Wert erreicht und gegen die Mitte hin auf Null abfällt, dann kann man die Viskosität nur noch als Funktion des maximalen Geschwindigkeitsgefälles an der Wand angeben, ohne über das Intervall linear mitteln zu können, weil das Parabelprofil bei strukturviskosen Flüssigkeiten zu einem Kettenlinienprofil verzerrt wird. Es hat sich zwar inzwischen herausgestellt, daß man auch im konzentrischen Zylinderspalt, ja sogar im ebenen Parallelspalt, kein lineares Stromprofil hat und da auch nicht ohne weiteres linear mitteln, jedoch die Verformung beliebig lange ausdehnen kann, was beim Kapillarviskosimeter, wo die Flüssigkeit immer nur begrenzte Zeit in der Scherzone verweilt, nicht möglich ist. Diese Geräte sind daher unentbehrlich, wenn man die Viskosität als Funktion der

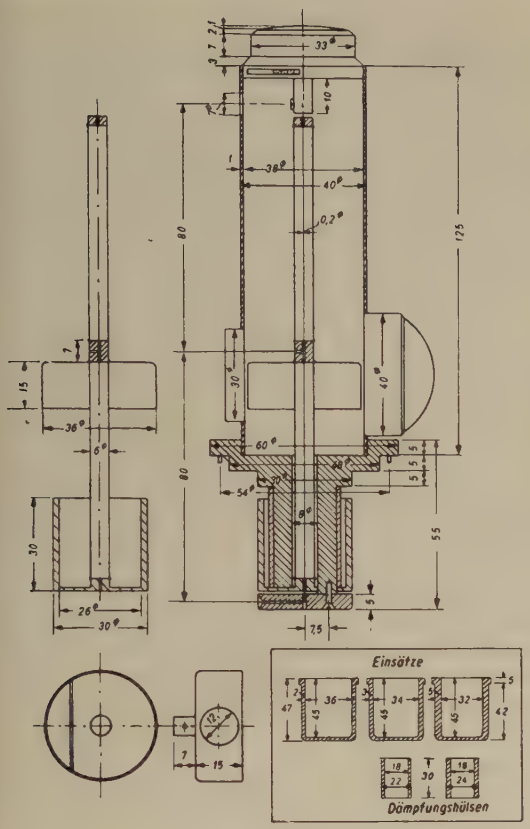


Abb. 4. Das Thixotrometer

Zeit messen will. Da diese Erscheinung nach Freundlich und Péterffy Thixotropie genannt wird, bezeichnet man solche Geräte auch als Thixotrometer.

1. *Das Thixotrometer*

Das von uns entwickelte Gerät ist ein abgeschirmter Couette-Apparat, dessen Zylinderspalt stufenweise durch Auswechslung der äußeren Zylinder verändert werden kann. Die Drehzahl ist im Verhältnis 1:300 kontinuierlich veränderlich. Das wird erreicht durch zwei elektronisch geregelte Meßmotoren, die über ein Differentialgetriebe arbeiten, so daß sie auch umsteuerbar sind. Die Schaltung geht aus Abb. 5 hervor. Die Torsionsfeder ist vorspannbar, so daß auch mit unterdrücktem Nullpunkt gearbeitet werden kann. Die Drehzahl wird mit der Stoppuhr und einer Glimmlampe gemessen, die nach jeder Umdrehung aufleuchtet. Da die Stromaufnahme als Funktion des Drehmomentes linear ist, kann das Gerät auch an einen Schreiber angeschlossen werden, wobei die Spannungsimpulse der Glimmlampe zur Geschwindigkeitsmarkierung dienen können.

Die Viskosität errechnet sich nach der Margulesschen Gleichung

$$\eta = \frac{T \cdot \alpha \,[1 - (R_i/R_a^2)]}{4\,\pi\,\omega\,L_i\,R_i^2}\,, \qquad [2]$$

worin T die Torsionskonstante des Berylliumkupferdrahtes, α Anschlag, R_i Außenradius des Innenzylinders, R_a Innenradius des Außenzylinders und ω die Winkelgeschwindigkeit, L die Länge des Innenzylinders zwischen den Abschirmungen bedeuten. Sehr kleine Winkel kann man mit Spiegel und Autokollimationsfernrohr ablesen, wodurch der Meßbereich beträchtlich erweitert wird. Das Gerät ist hauptsächlich für thixotrope Schlämme gedacht (Meßbereich von 1 bis 1000 Poise).

2. *Das Rheometer*

Für größere Meßbereiche, etwa bis zur Viskosität der Asphalte bis zu 10^{10} Poise, die schon Fahrzeuge tragen können, wenn nicht nur mit vorwählbarem Geschwindigkeitsgefälle, sondern auch mit vorwählbarer

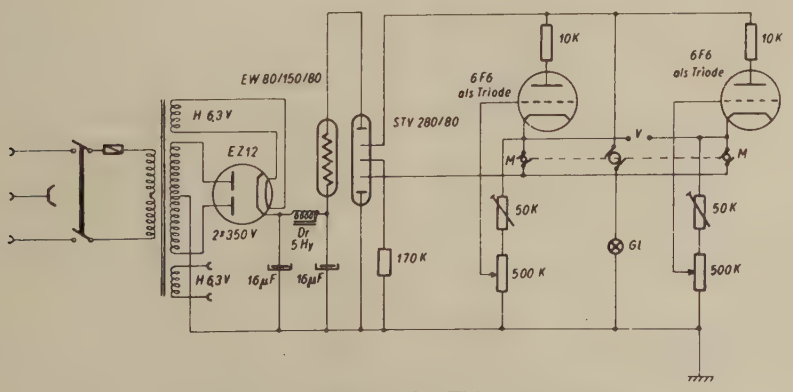


Abb. 5. Schaltung des Thixotrometers

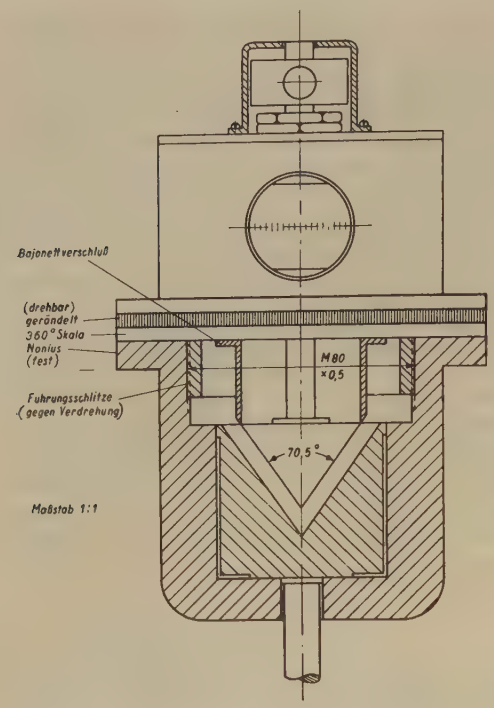


Abb. 6. Das Rheometer

Schubspannung gearbeitet werden kann, ist das Rheometer bestimmt. Es besteht aus einer Kegelmulde, die mit einem elektronisch geregelten Motor angetrieben wird. Seine Drehzahl kann im Verhältnis 1:40 geregelt und wie beim Thixotrometer mit einem Glimmlampenindikator und einer Stoppuhr gemessen werden. Der innere Ablenkkörper besteht aus einem konzentrischen Kegel, der mit einer Mikrometerschraube axial verschiebbar ist. Dadurch kann der Kegelspalt im Verhältnis 1:20 kontinuierlich verändert werden, so daß man die Konstante des Gerätes auch so einregeln kann, daß seine Skala direkt Zentipoise, Poise, Kilopoise usw. anzeigt. Zu dem Zwecke sind auch die Torsionsfedern leicht auswechselbar. Falls das Rheometer mit vorwählbarer Schubspannung verwendet werden soll, entfernt man die Torsionsfeder, blockiert den Rotor mit einer Sperrklinke, legt eine Angelschnur über die Seiltrommel und Leitrolle und hängt an deren Ende Gewichte, die ähnlich den Gewichtssätzen wie folgt abgestuft sind: 50 g, 100 g, 100 g, 200 g, 500 g, 1000 g, 1000 g, 2000 g, so daß die Schubspannungen feingestuft vorwählbar sind. Man beobachtet dann die Zahl der Teilstriche, die unter der Visolettlupe hindurchwandern, und stoppt die Zeit mit einer Uhr. Für ganz kleine Winkel sind Spiegel vorgesehen, an denen man mittels Autokollimationsfernrohr, unabhängig von der Entfernung des Fernrohres, noch kleine Winkel ablesen kann. Im Laufe der Zeit hat sich aber gezeigt, daß es nicht teurer ist, einen besonderen Kopf mit hoher Empfindlichkeit aufzusetzen, mit dem man auch in den unteren Bereichen, bis zur Viskosität des Wassers herunter, messen kann. In diesem Falle ist überhaupt keine Lagerung mehr vorgesehen, sondern die schwerere Trommel spannt durch ihr eigenes Gewicht den dünneren Torsionsfaden straff. In diesem Falle ist aber eine Justierung des Gerätes mit Libelle und Nivellierschraube unerläßlich.

Im Prinzip haben wir auch eine Registriermöglichkeit erörtert. Bei einer Verwendung der besten bisher herstellbaren Feinschleifwiderstände mit einem Reibungsmoment von nur 0,15 cmg ist im Prinzip eine Fernübertragung der Stellung des Rotors auf Schreibgeräte möglich, auch können die Impulse der Glimmlampe über Relais als Zeitmarken auf Schreiber übertragen werden. Eine Erhöhung der Genauigkeit wird dadurch jedoch nicht erreicht. Die Kosten hingegen würden sich etwa verdoppeln. Der Gewinn, der hierdurch erreicht wird, besteht nur darin, daß man frei von individuellen Ablesefehlern wird. Die so geschriebenen Kurven müssen aber auch noch umgerechnet werden, ehe man VG-Kurven erhält, weil die direkte Schreibung der Geschwindigkeit nicht so genau sein kann wie die durch Zeitmarkengebung auf synchron laufendem Papierstreifen, der auch die Inkonstanz der Drehzahl des elektronisch gesteuerten Motorantriebes noch registriert und zu korrigieren erlaubt.

Da die Antriebsvorrichtung aber robust ist, können die Einsätze leicht ohne Gefahr der Beschädigung ausgewechselt werden. So sind z. B. auch zylindrische Einsätze und plattenförmige Einsätze vorhanden, mit denen man auch nach dem Couette-Prinzip und dem Kegel-Platte-Prinzip arbeiten kann. Das wird aber nur dann geschehen, wenn unbedingt bei konstantem Geschwindigkeitsgefälle gearbeitet werden soll. Wobei zu beachten ist, daß der Couette-Innenzylinder zur Vermeidung von Endeffekten entsprechend abgeschirmt werden muß und die Garantie für konstantes Geschwindigkeitsgefälle nur bei Flüssigkeiten gegeben ist, die kein allzu stark abgeplattetes Stromprofil zeigen,

weil nur dann das Pfropfenfließen in dem sich stetig erweiternden Spalt sicher zu vermeiden ist.

Wir schätzen den Vorteil eines konstanten Geschwindigkeitsgefälles nicht so hoch ein gegenüber den Vorteilen, die eine stetig veränderliche Spaltbreite, die nur mit dem Kegel mit parallelen Erzeugenden zu erreichen ist, bietet. Sie liegen vor allem darin, daß man dadurch einen Geschwindigkeitsgefällebereich um mehr als eine Dekade erweitern kann und so dem Meßbereich der Kapillarviskosimeter näherkommt. Auch sonst entspricht das stetig von Null bis zum Maximum linear ansteigende Geschwindigkeitsgefälle mehr den Verhältnissen in der Kapillare, wo auch das Geschwindigkeitsgefälle in der Mitte Null und am Rande ein Maximum darstellt. Alle Erfahrungen, die man mit den genaueren Kapillarviskosimetern machen konnte, sind dann leichter verwertbar. Wer mit sehr kleinen Ablenkungen arbeiten will oder muß, kann starke Torsionsfäden einsetzen und die Ausschläge mit dem Autokollimationsfernrohr messen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß zu diesem Viskosimeter auch noch ein Aufsatz gehört, der das Gerät in ein Bingham-Plastometer verwandelt. Es handelt sich dabei um ein 2000 g schweres Bleigewicht, das auf die obere Hälfte des Binghamschen Parallelplattenpaares wirkt. Die untere Hälfte besteht aus einem kegelförmigen Einsatz, der in die Mulde eingesetzt wird, um dort eine ebene Unterlage zu schaffen. Ausgelöst wird das Gewicht durch eine Sperrklinke; gemessen wird der Fallweg durch eine Meßuhr während einer bestimmten Zeit. Dieses Gerät wurde zur Untersuchung von Zahnabdruckmassen benutzt, für die bestimmte Normen vorgeschrieben sind. Ein Zusatzgerät zur Messung des Weißenberg-Effektes ist auch geplant. Ebenso eines für die Rheodiffusion.

Die Beziehungen zur Berechnung der Viskosität aus den Abmessungen und Versuchsdaten sind folgende:
für den Couette-Einsatz:

$$\eta = \frac{T \cdot a\,[1 - (R_i/R_a)^2]}{4\,\pi\,R_i^2\,L \cdot \omega} \qquad [3]$$

für den Kegel-Platte-Einsatz:

$$\eta = \frac{3 \cdot \psi \cdot T \cdot a}{2\,\pi\,R^3\,\omega} \qquad [4]$$

für den Parallelkegel-Einsatz:

$$\eta = \frac{T\,a\,(4-k)\,h\,(r_i^{1-k} - r_a^{1-k})}{2\,\pi\,(1-k)\,\omega\,s^2\,r_i^{3-k}}. \qquad [5]$$

Für einen Scheitelwinkel von 70,5° wird aus Gl. [5]

$$\eta_{70{,}5} = \frac{T\,a\,h\,(r_a - r_i)}{\pi\,s^2\,\omega\,r_i^2\,r_a}, \qquad [6]$$

worin T Torsionsmoment, a Ablenkungswinkel, R_i Radius des Innenzylinders, R_a Radius des Außenzylinders oder Kegels, h Höhe des Kegels, ω Kreisfrequenz, h Höhe des Zylinders, s Seitenlänge des Kegels, ψ Spaltwinkel des Platte-Kegels bedeuten.

Damit ist ein Meßgerät geschaffen, das einen Viskositätsbereich von rund 12 Zehnerpotenzen umfaßt. Über seine Genauigkeit mögen einige Vergleichsmessungen mit dem Freifluß-Viskosimeter Auskunft geben (s. u.).

In Anbetracht des großen Meßbereiches ist diese Genauigkeit für ein Rotationsviskosimeter als befriedigend zu betrachten und entspricht etwa der des Strukturviskosimeters.

Tabelle 1.

Freiflußviskosimeter	Rheometer	Differenz
33,34 Poise	33,10 Poise	0,76%
13,41	13,10	2,4 %
6,30	6,38	0,13%
13,59 cPoise	13,7 cPoise	3,00%
9,27	9,3	0,32%
6,72	6,9	4,6 %
5,11	5,0	2,2 %
220,43 cPoise	221 cPoise	0,26%
116,51	117	0,42%
67,40	68	0,88%
42,00	43	2,4 %
Mittlerer quadratischer Fehler		2,1 %

Die weitere Entwicklung hat gezeigt, daß man mit weich arbeitenden Schneckengetrieben einen Regelbereich von 1:180 erreicht. Da man die Spaltbreite leicht in einen Bereich von 1:30 regeln kann, wäre damit der für eine Fließkurve bzw. Dispersionskurve erforderliche Geschwindigkeitsgefällebereich von etwa 4 Zehnerpotenzen zu umfassen und im Prinzip die Möglichkeit gegeben, solche Messungen nicht nur an Lösungen, sondern auch an Schmelzen durchzuführen, was für die Nylon- und Perlon-Fabrikation von Interesse ist. Vor allem aber könnten diese Messungen in sehr viel kürzerer Zeit durchgeführt werden als heute und damit der hauptsächlichste Nachteil der neuen vollviskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung überwunden werden. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Zusammenfassung

Es werden die Geräte beschrieben, die bisher zur vollviskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung verwendet wurden oder in Zukunft verwendet werden sollen, und zwar

1. das Freiflußviskosimeter,
2. das Strukturviskosimeter,
3. das Thixotrometer,
4. das Rheometer.

Von diesen Geräten werden die beiden ersteren nur kurz und im Hinblick auf ihre neuesten Verbesserungen behandelt, da sie bereits als Normentwurf bzw. Normvorschlag vorliegen, während die beiden letzteren eingehend behandelt werden, da dies in dieser Ausführlichkeit noch nicht geschehen ist.

Meßergebnisse wurden am 14. Mai 1955 auf der ACHEMA XI vorgetragen.

Diskussion

P. Melchior (Berlin): Ich konnte bei den Abbildungen nicht immer erkennen, welches System feststeht und welches rotiert.

H. Umstätter (Berlin): Wenn wir mit beliebig vorwählbarem, jeweils konstantem Geschwindigkeitsgefälle arbeiten, dann rotiert der äußere Zylinder, und innen hängt der Kegel, entweder an einem Torsionsfaden oder an einer Spiralfeder. Wenn wir aber bei konstanter, vorwählbarer Schubspannung arbeiten, dann blockieren wir den Motor, d. h. es wird der äußere Zylinder mit einer Sperrvorrichtung festgestellt und der innere Zylinder über ein Seil und eine Trommel angetrieben. Es wird dann die Fallstrecke gemessen und an der Trommel abgelesen, wie viele Teilstriche unter den Visiermarken in bestimmter Zeit durchgehen. Da das Gewicht konstant ist, arbeiten wir hier bei beliebig vorwählbarer, jeweils konstanter Schubspannung.

K. Edelmann (Berlin): In Ergänzung zur gestrigen Diskussion im Anschluß an mein Referat möchte ich nochmals betonen, daß die viskosimetrische Methode keine relative Methode mehr ist, sondern eine absolute, und daß die so erhaltenen Molekulargewichte auch absolute Werte sind. — Ob es nun praktischer ist, die Uneinheitlichkeit in absoluten Werten oder in relativen Werten anzugeben, ist eine andere Frage, doch ist es leicht möglich, die relativen Werte mit dem Molekulargewicht zu multiplizieren. Die Genauigkeit der Uneinheitlichkeitswerte hängt davon ab, mit welcher Genauigkeit ich $\hat{G}$ und mit welcher ich das Minimum finde, also von der viskosimetrischen Molgewichtsbestimmung nach Staudinger, die man ja meist anwendet, und dem zahlenmäßigen Molekulargewicht der osmotischen Methode, die natürlich auch ihre experimentellen Schwierigkeiten hat, vor allem bei geringen Konzentrationen. Wir hoffen, daß wir unsere Methode hier noch wesentlich genauer geben können.

P. Melchior (Berlin): Es ist ja wohl auch der Zweck der apparativen Entwicklungen von Herrn Umstätter, Molekulargewichte in Fällen zu bestimmen, in denen man sie auf anderem Wege nicht bekommt.

Aus dem Institut de Biologie physico-chimique Paris 5 (Frankreich)

Über den elektroviskosen Effekt*)

Von A. Dobry-Duclaux

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 5. August 1955)

Unter elektroviskosem Effekt versteht man die Vergrößerung der Viskosität einer Suspension elektrisch geladener Teilchen, verglichen mit der Viskosität einer analogen Suspension von nicht geladenen Teilchen. Die elektrische Ladung kann diese Vergrößerung auf drei verschiedene Arten verursachen:

1. Durch die Verzerrung der diffusen Schicht unter der Einwirkung des Geschwindigkeitsgradienten. Diese Verzerrung hat die Entstehung der Schubspannung entgegengesetzt gerichteter elektrostatischer Kräfte zwischen den Gegenionen und den geladenen Teilchen zur Folge, von Kräften, die eine zusätzliche Dissipation der Energie hervorrufen. Das ist der erste Effekt, der Effekt von Smoluchowski.

2. Wenn zwei nicht geladene Partikel, die sich in zwei übereinander liegenden Schichten befinden, beim Fließen zusammenstoßen, so muß das schnellere Teilchen einen Umweg machen, um das andere zu überholen. Dieser Umweg ist eine zur Strömung senkrechte Bewegung, die, bei den ungeladenen Teilchen, ungefähr in der Größe des Radius des Teilchens liegt. Falls aber die Partikel geladen und von einer diffusen Doppelschicht umgeben sind, wird der notwendige Umweg größer und der Dicke der Doppelschicht proportional. Infolgedessen ist der zweite elektroviskose Effekt um so größer, je weniger Fremdelektrolyte in der Lösung vorhanden sind. Die zusätzliche Dissipation von Energie ist der Anzahl der Zusammenstöße, d. h. der zweiten Potenz der Konzentration proportional. Der Effekt verschwindet bei unendlicher Verdünnung.

3. Der dritte Mechanismus findet sich bei Lösungen von fadenförmigen Makromole-

*) Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

külen: Wenn diese ionisiert werden, so entknäueln sie sich, und der hydrodynamische Widerstand steigt mit dem Ionisationsgrad an.

Meistens sind zwei der Effekte gleichzeitig vorhanden. In meinem Oxforder Vortrag habe ich an einigen Beispielen gezeigt, wie schwer es ist, alle diese Effekte**) zu isolieren und einzeln zu untersuchen.

Drückt man die Viskosität einer Suspension durch die allgemeine Formel:

$$\eta = \eta_o (1 + K \cdot \varphi)$$

aus, so hat, wie Einstein gezeigt hat, der Koeffizient K in einer Suspension von nichtgeladenen kugelförmigen Teilchen den Wert 2,5. Sind die Teilchen nicht kugelförmig, so ist K theoretisch nicht bekannt und muß für jede Suspension experimentell bestimmt werden.

Sind aber die Partikel geladen, so kommt ein zusätzliches Glied hinzu, und die Gleichung lautet:

$$\eta = \eta_o [1 + (K_{hydr} + K_{el})\varphi],$$

wobei K_{el} noch die Summe von drei Komponenten ist, entsprechend den drei obengenannten Effekten. Die Größe und die Änderung mit der Konzentration des Wertes von K_{el} (oder von K im allgemeinen, wenn K_{hydr} konstant bleibt) gibt uns ein Maß für den elektroviskosen Effekt. Um die einzelnen Effekte zu studieren, muß man unter solchen Bedingungen arbeiten, daß möglichst zwei der drei Effekte gleich Null oder wenigstens konstant sind.

Wir wollen uns zuerst mit dem ersten Effekt befassen.

Als ich vor ein paar Jahren die Untersuchungen begann, gab es keine experimentellen Resultate, dagegen zwei Theorien des Effektes. Die erste stammt von Smoluchowski (1916) und die andere von Booth (1950). Weder die Größe, noch sogar die Existenz des Effektes waren also experimentell bekannt. Die Theorien waren außerdem nicht eindeutig: die von Smoluchowski besagte, daß in einer elektrolytfreien Suspension von sehr kleinen Partikeln der Effekt sehr groß sein muß, die von Booth dagegen, daß er klein ist.

Die Lösung des Problems ist aber praktisch wichtig; denn am Schlusse dieser Ausführung sind Beispiele genannt, welchen großen Einfluß der erste Effekt auf mehrere physikalisch-chemische Methoden haben kann und wie leicht man Fehlschlüsse ziehen kann, wenn man ihn außer acht läßt.

Als erstes war also zu untersuchen, wie groß der Effekt ist und welche der Theorien mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Ich werde die komplizierten Formeln des Effektes hier nicht angeben, sondern nur folgendes herausstellen: Für kugelförmige Partikel in unendlicher Verdünnung ist K_{el} umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius der Partikel und der ersten Potenz der Leitfähigkeit der Lösung. D. h., der Effekt ist um so größer, je kleiner die Partikel sind und je weniger die Lösung Fremdelektrolyte enthält. Die Theorie von Smoluchowski ist außerdem nur dann gültig, wenn die Dicke der diffusen Doppelschicht gegenüber dem Radius des Partikels klein ist. Weiterhin müssen die Teilchen kompakt sein, damit keine Unsicherheit in der Größe des partiellen Volumens φ auftritt.

Ich habe mehrere Suspensionen untersucht, die sich jedoch sämtlich als ungeeignet erwiesen haben: entweder waren die Teilchen nicht kugelförmig, oder sie waren nicht kompakt, bzw. nicht ionisiert. Am Ende habe ich schließlich eine Suspension gefunden, die die erwarteten Resultate lieferte: eine Suspension von Gummigutt in Wasser. Die Teilchen sind kompakt, kugelförmig und ionisiert. Die Gegenionen sind H^+, deren Aktivität man leicht bestimmen kann.

Die Darstellungsweise war die übliche. Die Suspension wurde einer fraktionierten Zentrifugierung unterworfen, und drei von den sechs erhaltenen Fraktionen wurden zu den Versuchen verwandt. Die ersten zwei Fraktionen besaßen sehr kleine, im Mikroskop unsichtbare Teilchen. Ihre mittleren Durchmesser waren 1880 Å in der ersten und 2200 Å in der zweiten Suspension. Die dritte Suspension besaß dagegen große Partikel vom mittleren Durchmesser 15 000 Å.

Um die Resultate mit der Theorie vergleichen zu können, muß der Inonisierungsgrad und die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel in unendlicher Verdünnung bekannt sein. Beide sind jedoch von der Konzentration abhängig; die Werte mußten auf die Konzentration Null extrapoliert werden. In der Abb. 1 sind die viskosimetrischen Resultate vereinigt.

Betrachten wir nun die Werte bei unendlicher Verdünnung; zuerst die Kurve der Suspension mit großen Teilchen. Der

) Siehe auch: J. chim. phys. **47, 402 (1950); **48**, 28 (1951); **50**, 507 (1953).

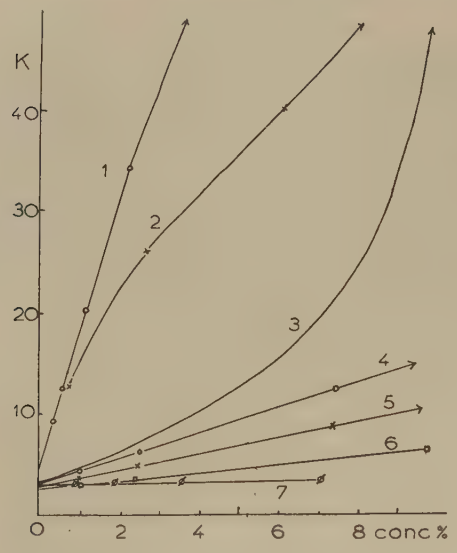


Abb. 1. K-Werte gegen Konzentration.

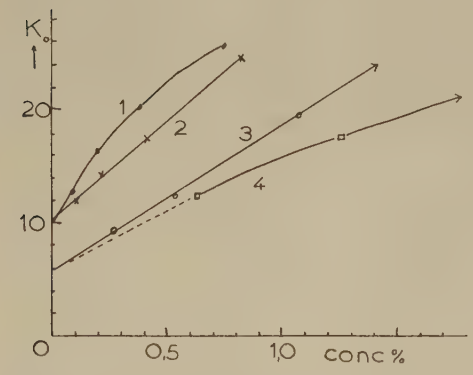


Abb. 2. Vergrößerter Ausschnitt für kleine Konzentrationen aus Abb. 1.

Wert für K_0 ist 2,83, in Übereinstimmung mit dem ehemals von Bancelin festgestelltem Wert 2,9 und mit dem von Duclaux und Sachs gefundenem Wert 3,0.

In der Abb. 2 ist die Extrapolation für die beiden Suspensionen mit kleinen Partikeln besser zu sehen. Der Schnittpunkt mit der Ordinate hängt von der Leitfähigkeit σ des Lösungsmittels, d. h. des Ultrafiltrates, ab.

Die erhaltenen Werte sind:

Susp. Nr.	U_0 10^{-4} cm/V sec	σ 10^{-6} Ω^{-1}	K_0 beob.	berechnet $Sm - H$	berechnet $Kr - H$
1	3,5	2,5	10,0	14,0	17,3
1	3,5	4,7	6,0	9,1	12,5
2	2,9	3,1	10,35	7,5	10,0
2	2,9	4,8	6,0	5,8	7,4

Die beobachteten K_0-Werte fallen auf 3,2 ab, wenn der Suspension $1 \cdot 10^{-3}$ n KCl zugegeben wird. Der erste elektroviskose Effekt existiert infolgedessen sicher. Die zwei theoretischen Werte (Sm-H und Kr-H) der Tabelle stammen von den verschiedenen Berechnungsweisen; ich kann darüber in der Diskussion Auskunft geben. Nach der Theorie von Booth müßte man aber einen kaum meßbaren Wert für den elektrischen Beitrag erhalten: K_0 wäre 2,55 statt 2,5 für diejenige Suspension, die den größten Effekt ergibt.

Für die erste Suspension sind die theoretischen Werte nach Smoluchowski höher als die beobachteten, jedoch von derselben Größenordnung. Für die zweite Suspension ist die Übereinstimmung besser. Die Theorie von Smoluchowski stimmt mit den Versuchen besser überein als die Theorie von Booth.

Kehren wir jetzt zu der ersten Abbildung zurück und betrachten die Variation der K-Werte mit der Konzentration. Der Anstieg des K-Wertes (oder eigentlich der Viskosität) gibt uns das Maß des zweiten Effektes. Wenn man von einer konzentrierten Lösung ausgeht und diese mit reinem Wasser verdünnt, so erhält man eine Kurve, die eine merkwürdige Form hat. Dies rührt daher, daß die Verdünnung die Anzahl der Gegenionen pro ccm und infolgedessen die Leitfähigkeit der Suspension vermindert. Der erste Effekt steigt an, der zweite dagegen fällt ab. Die Resultante ist die entsprechende Kurve. Wenn man die Anzahl der Ionen konstant hält, z. B. die Messungen bei demselben p_H ausführt, so ist die Variation des K-Wertes dem von Overbeek angegebenen Gang identisch. Bei

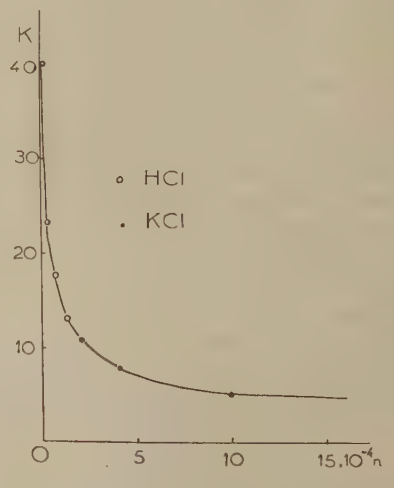


Abb. 3. K-Werte bei Zusatz von Elektrolyt.

Zusatz von Elektrolyten vermindert sich auch der zweite Effekt, wie man aus den Kurven 4, 5 und 6 sieht. Die Abb. 3 zeigt den Zusammenbruch des zweiten Effektes bei Zusatz von Elektrolyten.

Zum Schluß sei an einigen Beispielen gezeigt, welche Folgen die Existenz des ersten elektroviskosen Effektes mit sich bringt. Betrachten wir zuerst die Brownsche Bewegung und die Stokessche Formel. Der hydrodynamische Reibungskoeffizient tritt in allen Gleichungen auf, die die mittlere Weglänge eines Teilchens unter der Wirkung der Brownschen Bewegung ausdrücken. Für kugelförmige Teilchen wendet man die Stokessche Gleichung an und erhält:

$$L^2 = \frac{2\,RT}{N}\frac{1}{f}t = \frac{2\,RT}{N}\frac{1}{6\,\pi\eta r}t. \qquad [1]$$

Der Diffusionskoeffizient, der gleich der halben mittleren Weglänge ist, wird dann:

$$D = \frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{f} = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\,\pi\eta r}. \qquad [2]$$

Wenn man den Radius r und die pro Zeiteinheit zurückgelegte Weglänge L kennt, so kann man daraus die Avogadrosche Zahl N bestimmen. Das hat Perrin in den Jahren 1908—1911 getan und die Zahl $N = 6.83 \cdot 10^{23}$ erhalten.

Nun ist es aber bekannt, daß man keine haltbaren Suspensionen in wäßriger Lösung erhalten kann, wenn die Teilchen nicht ionisiert sind. Öltröpfchen, Quarzpartikel müssen durch ionisierte Netzmittel ebenfalls peptisiert werden. Die von Perrin gebrauchten Gummiguttsuspensionen waren ebenfalls ionisiert. Die Stokessche Gleichung ist aber dann nicht mehr ausreichend, um den Reibungskoeffizienten auszudrücken. Man muß sich wundern, daß der Unterschied zwischen dem wahren Wert und dem Perrinschen so klein ist. Diese Methode kann zu keiner wahren Avogadroschen Zahl führen.

Das zweite Beispiel ist folgendes: man bestimmt häufig die Größe der kolloiden Partikel aus den Diffusionsmessungen, indem man die Formel [2] anwendet. Sind die Partikel ionisiert (z. B. Proteinmoleküle), so ist die eben gebrachte Bemerkung über den Reibungskoeffizienten ebenfalls gültig. Infolgedessen können die Dimensionen der ionisierten Moleküle in reinem Wasser nicht durch Diffusionsmessungen ermittelt werden. Die bis jetzt erhaltenen Werte müssen einer kritischen Nachprüfung unterzogen werden.

Zwar kann man die Fehlerquelle beseitigen, indem man Elektrolyte der Lösung zugibt; aber die Messung besagt dann nichts über die Größe der Moleküle in reinem Wasser.

An diesen Beispielen sehen wir, daß der elektroviskose Effekt nicht nur ein theoretisches Interesse hat, sondern auch einen wesentlichen Einfluß auf mehrere physikalisch-chemische Probleme.

Zusammenfassung

Wenn die Partikel einer Suspension elektrisch geladen sind, ist die Viskosität dieser Suspension durch einfache hydrodynamische Gesetze nicht beschreibbar. Die gegenseitigen elektrostatischen Anziehungskräfte führen während des Fließens zu einer zusätzlichen Dissipation der Energie, d. h. zu einer Zunahme der Viskosität (dem elektroviskosen Effekt).

Bis jetzt unterscheidet man drei Wirkungen der elektrischen Ladungen, die zu einer Erhöhung der Viskosität führen. Wenigstens zwei dieser drei Effekte treten in den meisten Fällen gleichzeitig auf. Es wird aber nur der Globaleffekt gemessen.

Diskussion

F. H. Müller (Marburg/L.): Diese Experimente über den elektroviskosen Effekt sind ebenso schwierig wie interessant und sie sind auch praktisch von wesentlicher Bedeutung. Sie sprachen von Änderung der Ausflußzeit um $1^0/_{00}$. Aus diesen Änderungen werden die K-Werte errechnet?

A. Dobry (Paris): Nein. Es ergaben sich größere Unterschiede. Die Ausflußzeiten waren 280 und 285 sec, die Unterschiede also ca. 5 sec. Es wurde der Mittelwert von ca. 5 Messungen genommen.

F. H. Müller (Marburg/L.): Diese 5 sec Differenz müssen also auf Prozent genau gemessen werden, damit Sie noch die K-Werte sicherstellen können.

A. Dobry (Paris): Die Auswertung für $c \to o$ wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen.

F. H. Müller (Marburg/L.): Jede Extrapolation auf unendliche Verdünnung in dieser Art ist schwierig, wie z. B. auch dielektrischen Messungen zeigen. Erst durch die sichere Extrapolation ist aber die Auseinandernahme der Effekte möglich gewesen.

A. Dobry (Paris): Ich habe noch eines vergessen zu sagen: Gummigutt hat ja noch ziemlich große Partikel. Man könnte denken, es wäre einfacher, wenn man kleinere Partikel, d. h. kolloide Lösungen verwendet. Ich habe jetzt Untersuchungen mit kolloidem Eisenoxyd durchgeführt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß die Partikel kugelförmig und sehr klein sind, d. h. die Lösung wäre für die Nachprüfung scheinbar geeignet. Der K-Wert war gleich 40 und sank auf 7 bei Zusatz von Elektrolyt, aber man kann trotzdem die Theorie damit nicht nachprüfen; denn die Partikelgrößen, d. h. der Radius und die Kugelform werden uns nur im trockenen Zustand durch die Elektronenmikroskop-Photographie gegeben; wir haben kein Mittel, diese Größe in der Lösung zu fassen und wir wissen nicht,

ob diese Teilchen in der Lösung nicht gequollen sind — und das ist die große Schwierigkeit. Wir können annehmen — es gibt gewisse Anzeichen dafür — daß sie nicht gequollen sind. Aber wenn man eine Theorie nachprüfen will und eine genaue Zahl haben möchte, so sind die kolloiden Lösungen nicht geeignet, wenn der Durchmesser der Partikel nicht in Lösung selbst genau gemessen werden kann.

H. Umstätter (Berlin-Dahlem): Es gibt schon im rein hydrodynamischen Gebiet, in dem man noch mit exakten Kugeln rechnen kann, Abweichungen von der Stokesschen Formel in dieser Größenordnung. Die Gleichungen von Ladenburg-Oseen und Faxen stimmen besser mit den Experimenten überein. Die genannten Abweichungen von Experiment liegen in den Größen bis 15%.

U. Rost (Göttingen): Handelt es sich dabei nicht um Korrekturen, die, wie z. B. beim Kugelfall-Viskosimeter dadurch auftreten, daß man es nicht in einem unendlich ausgedehnten Medium arbeitet?

H. Umstätter (Berlin-Dahlem): Ich meine nicht die sogen. Ladenburg-Korrektur. Es gibt eine Lösung für den freien Kugelfall von Faxen, die noch besser stimmt als die Oseensche Lösung, auch mit Berücksichtigung der Wandeinflüsse, d. h. schon auf unendliche Flüssigkeit ausgedehnt!

F. H. Müller (Marburg): Haben Sie an Polystyrol-Lösungen gemessen? Die Teilchen sind sehr kugelförmig und können sehr gleichmäßig im Durchmesser hergestellt werden.

A. Dobry (Paris): Nein, Polystyrol-Teilchen müssen durch Netzmittel in haltbare Suspensionen verwandelt werden. Die Netzmittel sind aber teilweise in Wasser löslich und steigern zu sehr die Leitfähigkeit des Lösungsmittels. Reines Polystyrol ist nicht brauchbar, denn die Teilchen sind nicht ionisiert. Wie die wäßrigen Nitrozellulose-Suspension gezeigt hat [s. Vortrag zur Kolloid-Tagung Köln (Kolloid-Z. **126**, 1952)], genügt die Kontakt-Ionisation nicht, um einen elektroviskosen Effekt hervorzurufen, die Substanz selbst muß ionisierte Gruppen besitzen.

F. H. Müller (Marburg): Heißt das nicht, daß eben nur die Doppelschicht eine ausreichende Stärke im Vergleich zur Kugelgröße haben muß? Ob die Ladung im Innern der Kugel oder nur auf der Oberfläche sitzt, dürfte doch für diese elektrische Wirkung nach außen nichts ausmachen.

A. Dobry (Paris): Die Theorie besagt hierüber auch nichts. Es ist eine experimentelle Feststellung, daß eine Substanz, die keine ionisationsfähigen Gruppen besitzt, auch keinen elektroviskosen Effekt zeigt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist gleich, woher die Ionen stammen, ob aus einer Kontakt-Ionisation oder von dem Stoff selbst, aber in der Praxis ist es nicht so. Die Substanz muß selbst, in sich, ionisiert sein und als ein Makro-Ion wirken. Vielleicht ist die Anzahl der Ionen in der Kontaktschicht zu klein, um einen meßbaren Effekt hervorzurufen. Die Ionisation der Substanz gibt wahrscheinlich eine größere Gegenionendichte.

F. H. Müller (Marburg): Es müßten doch im Grenzfall zu kleinsten Teilchen (einzelne Ionen) Übergänge zu den entsprechenden Viskositätseffekten bei starken Elektrolyten aus den Formeln erkennbar sein. Hängt nicht insbesonders der erste Effekt von Smoluchowsky mit der Ralaxation und Verzerrung der Ionenwolken in starken Elektrolyten zusammen, dessen Einfluß auf die Viskosität von Falkenhagen berechnet wurde.

A. Dobry (Paris): Ganz recht: Der erste Effekt ist ja ein Relaxationseffekt. Ich habe mich nur mit der Viskosität von Elektrolyten in ziemlich verdünnter Lösung befaßt, für die die Theorie von Debye einigermaßen stimmt.

H. Umstätter (Berlin-Dahlem): Welche Viskosimeter verwenden Sie?

A. Dobry (Paris): Das Ostwald-Viskosimeter. Ausflußzeit 280 sec, Temperaturkonstanz $^1/_{100}^\circ$ C.

H. Umstätter (Berlin-Dahlem): Wir haben bei der vollviskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung dasselbe Problem. Wir verwenden das Freifluß-Viskosimeter mit extrem kleiner Hagenbach-Korrektur und einer Ausflußzeit von 1500 sec, Temperaturkonstanz von $^2/_{1000}^\circ$ C.

A. Dobry (Paris): In einer Serie von Messungen hatten wir gewöhnlich Schwankungen von $^1/_{10}$ sec bei 5 sec $\eta - \eta_0$ Differenz.

Aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover

Das Viskosität-Druckverhalten von 26 Reinsubstanzen*)

Von Eduard Kuss

(Eingegangen am 24. August 1955)

Das Viskosität-Druck-Verhalten eignet sich wissenschaftlich zur Erforschung von Struktureigenschaften der Flüssigkeit, technisch zur Charakterisierung von Schmiermitteln, die nicht nur in ihrem Viskosität-Temperatur-Verhalten, sondern auch im Viskosität-Druck-Verhalten dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden sollen.

Um den Einfluß der Molekülstruktur auf das Viskosität-Druck-Verhalten im einzelnen nachzuprüfen, wurde ein neues Fallkörperviskosimeter für Drucke bis 2000 kg je cm² entwickelt, in dem der Fallkörper

*) Referat des Vortrages, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17.—18. 5. 1955. Ausführlich erschienen in Z. angew. Physik **7**, 372 (1955).

nicht durch Kippen der gesamten Apparatur, sondern magnetisch in die Ausgangslage zurückgebracht wird. Spiralförmige Zuleitungen werden so vermieden, und die Apparatur kann mit Druckzuführungen, Manometern, Thermostatenbad und elektrischen Zuführungen feststehend aufgebaut werden.

Die Messung erfolgte in leicht auswechselbaren Einsätzen, auf die der Druck über gut eingeschliffene Kolben übertragen wird. Die Substanz bleibt so vollkommen frei von Staub und sonstigen Verunreinigungen. Da bei gleicher Kompressibilität von Fallrohr und Fallkugel die Spaltweite zwischen Kugel und Wand praktisch druckunabhängig ist, fällt ein sonst korrekturmäßig erfaßter Druckeinfluß auf die Apparatekonstante fort. Bei Verwendung von Glaskugeln können auch kleine Viskositäten von 0,5 cP auf ca. 1 % reproduzierbar gemessen werden.

Die Registrierung geschieht induktiv durch die Verstimmung eines Schwingungskreises. Der Anlauf der Kugel wird also nicht mitgemessen, und die an eingebauten Kontakten auftretende Funkenbildung wird vermieden.

In sechs Meßreihen wird dann der Einfluß der Molekülstruktur auf das Viskosität-Druck-Verhalten aufgezeigt.

Die erste Meßreihe (n-Decyl-, Isodecyl-, n-Undecyl-Alkohol) weist eine starke Erhöhung der Druckabhängigkeit durch eine Verzweigung nach. An Hand der ebenfalls gemessenen Kompressibilitäten wird gezeigt, daß im Viskosität-Dichte-Diagramm zwar die Normalviskositäten, nicht aber die unter Druck gemessenen Werte für alle Substanzen identische Kurven ergeben.

In der zweiten und dritten Meßreihe (4 isomere Butylchloride und Butylalkohole) werden unabhängig von Dipolmomenten und Assoziation besonders große Druckkoeffizienten bei den Substanzen mit tertiärem C-Atom gefunden.

In der vierten Meßreihe werden Aethyl- und Aethanol-Amine sowie Morpholin untersucht. Trotz sehr verschiedener Temperaturabhängigkeiten und sehr verschiedener Absolutwerte der Viskosität werden für alle Substanzen fast gleichgroße Druckkoeffizienten gefunden.

In der fünften und sechsten Meßreihe werden gesättigte und ungesättigte Substanzen mit 5, 6 und 8 Atomen im Ring miteinander verglichen. Gesättigte Substanzen und solche mit mehr Atomen im Ring weisen allgemein die größere Druckabhängigkeit auf.

Ein Vergleich der Druckkoeffizienten der Viskosität mit der Polarisierbarkeit, dem Dipolmoment, der Siedetemperatur, dem Flüssigkeitsintervall $T_{kr} - T_F$ und der Kompressibilität ergab keine einfachen — für Vorausberechnungen geeigneten — Zusammenhänge. Desgleichen stehen die aus dem Viskosität-Temperatur-Verhalten berechneten Aktivierungsenergien des viskosen Fließens nicht in einer einfachen Beziehung zur Schmelz- oder Verdampfungsenthalpie, da sich im Viskosität-Temperatur-Verhalten u. a. Änderungen des Assoziations- und Nahordnungszustandes der Flüssigkeit mit der Temperatur bemerkbar machen. Der Viskositäts-Druckkoeffizient, in den nur die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck eingeht, ist eventuell übersichtlicher, da sich der Nahordnungszustand der Flüssigkeit nur relativ wenig mit dem Druck ändert. Ein Vergleich mit dem inneren Druck und dem Anstieg der Schmelzkurve zeigt eine grobe Parallelität zwischen dem Viskositäts-Druckkoeffizienten und dem Anstieg der Schmelzkurve.

Diskussion

H. Umstätter (Berlin): Die theoretische Ausdeutung der interessanten Ergebnisse ist naturgemäß schwierig. Schwierig aber ist es auch, bei diesen Experimenten alle Fehlerquellen zu beseitigen. Wurden eingeschliffene Glaskolben in Glasröhren oder in Metall verwendet?

E. Kuss (Hannover): Es werden kalibrierte Glasrohre verwandt, die bei 16 mm Durchmesser eine Genauigkeit von 0,002 mm besitzen. In diese werden die Glaskolben mit 0,005 mm Spiel eingeschliffen. Die Kolben wurden freundlicherweise von der Fa. Optische Werke Voigtländer, Braunschweig, hergestellt.

H. Umstätter (Berlin): Wie groß sind die Spaltbreiten zwischen Wand und Kugel?

E. Kuss (Hannover): Die Spaltbreiten variieren mit dem Meßbereich, denn im Prinzip arbeitet die Apparatur wie ein Höppler-Viskosimeter. Die größten Glaskugeln für die kleinsten Viskositätswerte besitzen eine Spaltbreite von ca. 0,02 mm.

H. Umstätter (Berlin): Bei derart geringen Spaltbreiten ist es stets ein Problem, wie weit die Spaltbreite durch den Druck geändert werden kann. Wenn auch das Glasgefäß allseitig entlastet ist, so könnte die verschiedene Kompressibilität des Glases (bei Rohr und Kugel) selbst noch eine Rolle spielen.

E. Kuss (Hannover): Ein großer Druckeinfluß auf die Apparatekonstante tritt auf, wenn das Druckrohr selbst, wie meist bei diesen Geräten, als Fallrohr benützt wird. Dann wird das Druckrohr elastisch aufgeweitet, während die Kugel zusammengepreßt wird. Der Spalt vergrößert sich mit wachsendem Druck. Bei einem eingesetzten unter allseitigem Druck stehenden Fallrohr ist nur bei Verschiedenheit der Kompressibilität von Kugel- und Rohrmaterial noch ein Druckeinfluß vorhanden, z. B. dann also, wenn mit Metallkugeln im Glasrohr gearbeitet wird. Bei kleinsten Spaltbreiten verwendeten wir erstmals Glaskugeln. Damit, so läßt sich zeigen, entfällt jeder Druckeinfluß auf die Spaltweite.

H. Umstätter (Berlin): Beim Höppler-Viskosimeter treten Änderungen der Spaltweite bei Temperaturvariation durch die thermische Ausdehnung auf. Welche Druckvariation entspricht einer Temperaturvariation von 100°?

E. Kuss (Hannover): Eine Druckvariation von 700—1000 atm. Eine 16-mm-Kugel ändert dabei ihren Durchmesser um etwa 0,01 mm. Bei gleicher Kompressibilität bleibt aber, wie gesagt, die Spaltweite praktisch ungeändert.

M. Joly (Paris): Haben Sie an irgendwelchen Systemen einen anomalen Gang der Viskosität mit dem Druck, d. h. eine Viskositätsverminderung mit steigendem Druck beobachtet?

E. Kuss (Hannover): Wir haben meist nur chemisch einheitliche Substanzen untersucht, Anomalien wurden nicht beobachtet. Einen Abfall der Viskosität mit steigendem Druck findet man nur bei Wasser in dem Temperaturbereich, in dem auch die sonst für Wasser bekannten Anomalien auftreten. Wir haben auch keine Knicke im Viskositätsdruck-Diagramm beobachtet.

M. Joly (Paris): Wir haben bei Messungen der Oberflächenviskosität von flüssigen monomolekularen Filmen (Myristinsäure, Ölsäure usw.) mit einem Strömungsverfahren festgestellt, daß die Oberflächenviskositäten abnehmen, wenn der flüssige Film stärker komprimiert wird.

E. Kuss (Hannover): Bei kompakter Substanz verläuft selbst im stark unterkühlten Gebiet die Viskosität vollkommen ohne Unstetigkeit. Vielleicht ist eine Oberflächenschicht nicht als Newtonsche Flüssigkeit anzusehen.

M. Joly (Paris): Die Ketten sind stärker orientiert als im Inneren der Flüssigkeit. Jedoch verhält sich die monomolekulare Schicht als eine Newtonsche Flüssigkeit. Die Abnahme der Oberflächenviskosität mit wachsendem Oberflächendruck findet nur in einem bestimmten Bereich des molekularen Flächenbedarfs (z. B. zwischen 30 und 50 Å² für eine gerade Kette) statt, der mit einem kondensierten Zustand der Schicht und auch mit einem gewissen Grad der für den flüssigen Zustand charakteristischen Strukturunordnung verträglich ist. In stärker kondensierten Zuständen (z. B. im Falle von mesomorphen Schichten) fließt der Film noch wie eine Newtonsche Flüssigkeit, jedoch nimmt die Oberflächenviskosität mit wachsendem Oberflächendruck zu.

Es folgt eine zwischen Herrn Umstätter und dem Referenten geführte Diskussion über die Interpretation der Ergebnisse im Zusammenhang mit den verschiedenen möglichen Theorien, zu deren Verständnis Einzelheiten des Vortrages notwendig sind, die das kurze Referat nicht enthält.

Aus dem Laboratorium der Ferranti Ltd., Manchester (Großbritannien)

Einige charakteristische Merkmale der Kegel-Platte-Viskosimeter*)

Von R. McKennel

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 18. Juni 1955)

Es wird das bekannte Kegel-Platte-Viskosimeter beschrieben, welches u. a. folgende Anforderungen erfüllt:

Der auf Scherung beanspruchte Flüssigkeitsfilm soll möglichst dünn sein.

Die entwickelte Reibungswärme soll möglichst rasch abgeleitet werden, um Temperaturerhöhungen gering zu halten.

Das Geschwindigkeitsgefälle soll über einen weiten Bereich kontinuierlich veränderlich sein.

Das Gerät soll zur Registrierung der Meßwerte eingerichtet sein.

Das Geschwindigkeitsgefälle soll überall konstant sein.

Das Gerät soll leicht zu füllen und zu säubern sein.

Das Gerät besteht im wesentlichen aus einer ruhenden, heizbaren Platte, auf der sich ein stumpfer Kegel drehbar angeordnet befindet.

Die allgemeine Lösung des Problems ist gegeben durch**)

$$M = \frac{4\pi b \cdot \eta}{3} s_i^3,$$

worin

$$b = \frac{\Omega}{h\left(\frac{s_i}{r_i^2} - \frac{s_a}{r_a^2}\right) + \left[ar\,sh\left(\frac{h}{r_i}\right) - ar\,sh\left(\frac{h}{r_a}\right)\right]}$$

ist. Für sehr große Öffnungswinkel von nahezu 180° werden die Hyperbelfunktionen

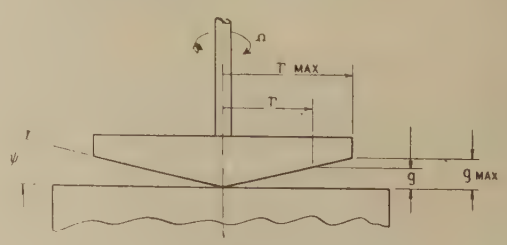


Abb. 1. Prinzip des Viskosimeters

*) Auszug aus einem Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M., vom 17. — 18. 5. 1955, verfaßt von H. Umstätter (Berlin).

) Siehe auch R. Schwaben und H. Umstätter, Konstruktion **6, H. 6, 233—234 (1954).

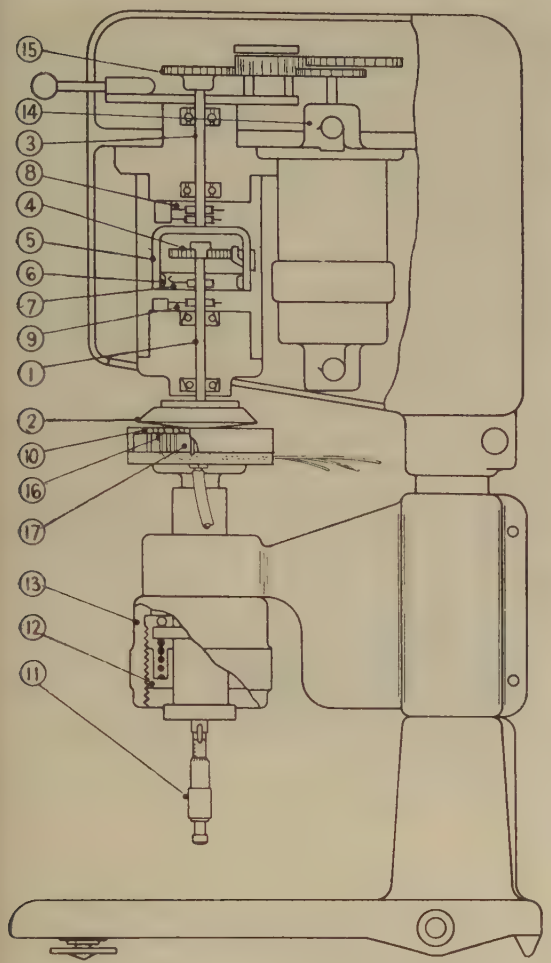


Abb. 2. Aufbau des Kegel-Platte-Viskosimeters

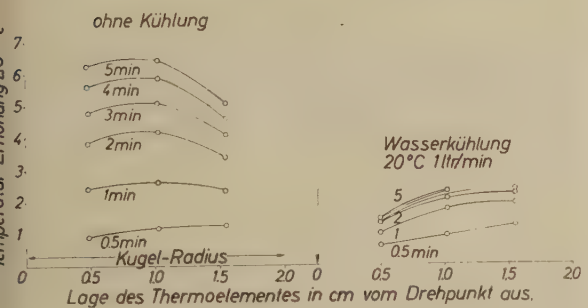


Abb. 3. Temperaturerhöhung als Funktion der Entfernung von der Mittelachse des Kegels im Spalt mit und ohne Wasserkühlung (Parameter: Laufzeit in min; Kegelgeschwindigkeit 500 U/min; Material: flüssiges Silikon)

im Nenner ≈ 0, und die Gleichung geht über in

$$\eta \approx \frac{3 \cdot M \cdot \psi/\Omega}{2\,\pi\, r^3_{\max}},$$

worin η = Viskosität, M Drehmoment, Ψ halber Kegelwinkel, r Radius der Kegelbasisfläche, ω Winkelgeschwindigkeit des Kegels bedeuten. In der Praxis hat sich ein Winkel von 0,3° bewährt.

Daraus geht hervor, daß sowohl die Geschwindigkeit als auch die Spaltweite proportional r ansteigen, so daß das Geschwindigkeitsgefälle, weil nur winkelabhängig,

$$D = \frac{\Omega}{\psi}$$

überall konstant ist. Endeffekte sind bei den extrem kleinen Winkeln vernachlässigbar gering.

Die Tabelle gibt einen Vergleich mit dem Couette-Viskosimeter. Die Verhältnisse sind beim Platte-Kegel-Viskosimeter durchweg erheblich übersichtlicher als beim Couette-Viskosimeter.

Abb. 2 zeigt ein vereinfachtes Schema des Gerätes mit dem elektromechanischen Torsionssystem.

Die Berührung der Kegelspitze mit der Platte wird elektrisch angezeigt, weil es wichtig ist, die Platte mit großer Genauigkeit aufzusetzen.

Eingehend behandelte der Vortrag das Problem der Reibungswärme:

Abb. 3 zeigt die radiale Temperaturverteilung mit und ohne Wasserkühlung bei einem Silikon von 9,09 Poise und einer Kegeldrehzahl von 500 U/min ($G \approx 9350$ sec^{-1}). Daraus geht hervor, daß merkliche Temperaturunterschiede erst nach 5 Minuten auftreten, eine Dauer, die bei einem direkt anzeigenden Rotationsviskosimeter in der Regel nicht beansprucht wird.

Die gemessene Wärmeentwicklung verläuft streng nach der Theorie.

Abb. 4 gibt einen Vergleich zwischen einem Couette-Viskosimeter (unkorrigierten Messungen) mit dem Kegel-Platte-Gerät, woraus hervorgeht, daß beim Couette eine erhebliche Temperaturkorrektur erforderlich ist.

Tabelle 1

Viskosimetertyp	Coaxiale Zylinder (Couette)	Kegel gegen Platte
Viskosität in Poise	$\eta = \frac{M}{4\,\pi\, h\, \Omega}\left(\frac{R_o^2 - R_i^2}{R_o^2 \cdot R_i^2}\right)$	$\eta = \frac{3\,G}{2\,\pi\, R^3} \cdot \frac{\psi}{\Omega}$
Schergefälle sec^{-1}	$D_{mittel} = \frac{4\,R_i^2\,R_o^2}{(R_o^2 - R_i^2)^2} \log \frac{R_o}{R_i}\,\Omega$	$D = \frac{\Omega}{\psi}$
Plastische Viskosität $U = (T - T_2)\,S$ Poise	$S = \frac{1/R_i^2 - 1/R_o^2}{4\,\pi\, h}$	$S = \frac{3\,\psi}{2\,\pi\, R^3}$
Fließgrenze $= CT_2$ dyn/cm^2	$C = S/\log \frac{R_o}{R_i}$	$C = S$

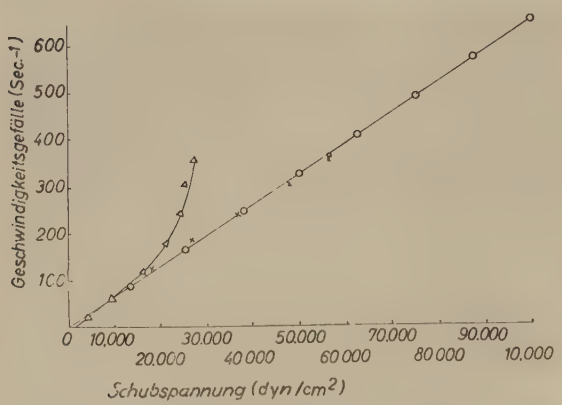


Abb. 4. Schergeschwindigkeit gegen Diagramm Scherkraft für ein Mineralöl hoher Zähigkeit (156 Poise); Kegelplatte-Viskosimeter ○; Couette-Viskosimeter: △ beobachtete Werte; × korrigiert auf Temperatur

Der Meßbereich des Platte-Kegel-Viskosimeters beträgt 0,2 bis 20 000 sec^{-1} für das Geschwindigkeitsgefälle.

Der Inhalt des Vortrages wird in der Zeitschrift: Industrial Engineering Chemistry (USA) erscheinen.

Diskussion

Anschließend an den Vortrag fand eine Demonstration an dem Gerät selbst statt.

Die Diskussion bewegte sich um technische Details, über die die Prospekte der Herstellerfirma Auskunft geben.

Ferner wurde die Frage des Geschwindigkeitsgefälle-Bereiches beim Rotations- und beim Kapillarviskosimeter behandelt, wobei sich ergab, daß die Kapillarviskosimeter einen größeren Geschwindigkeitsgefälle-Bereich zu bestreichen gestatten, weil dort die Flüssigkeit immer aus der Scherzone entfernt und neue temperierte Flüssigkeit hinzugefügt wird.

Die Rotationsviskosimeter haben den Vorteil der direkten, zeitunabhängigen Anzeige. Das Platte-Kegel-Viskosimeter im besonderen hat den Vorteil eines konstanten Geschwindigkeitsgefälles bei kleinsten Flüssigkeitsmengen (wenige Tropfen).

Messen, Registrieren und Regeln mit einem Rotations-Viskosimeter*)**)

Von A. G. Epprecht (Zürich/Schweiz)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. August 1955)

Nach einem allgemeinen Überblick über die verschiedenen Fließformen wurden die Vorteile der Rotationsviskosimeter gegenüber den Kapillarviskosimetern hervorgehoben. Insbesondere wird gezeigt, daß Binghamsche Körper in den Kapillarviskosimetern zum Pfropfenfließen neigen.

Anschließend wird speziell auf das „Epprecht-Viskosimeter" eingegangen. Für die Viskosität η ergibt sich aus der Margulesschen Gleichung bei dem Couette-Viskosimeter:

$$\eta = \frac{M\left(1-\left(\frac{R_i}{R_a}\right)^2\right)}{4\pi R_i^2 \omega L} = \frac{M}{4\pi L \omega}\left(\frac{1}{R_i^2}-\frac{1}{R_a^2}\right),$$

worin M = Drehmoment,
R_i = Radius des inneren Zylinders,
R_a = Radius des äußeren Zylinders,
ω = Winkelgeschwindigkeit,
L = Länge des Zylinders (zwischen der Abschirmung)

bedeuten.

Aus dieser Formel folgt für $R_a = \infty$, d. h. für einen Rotationskörper im unendlich ausgedehnten Medium

$$\eta = \frac{M}{4\pi R_i^2 \omega L}.$$

Bei Rotationskörpern ohne Abschirmung mit kegelförmig zugespitzten Stirnflächen, bei denen die Spitze die gegenüberliegende Wand berührt, gilt für sehr flache Kegel (Plattenkegel)

$$\eta = \frac{3\psi M}{2\pi R_i^3 \omega},$$

(ψ = Schichtdicke am Rande des Kegels). In beiden Fällen kann man

$$\eta = K \cdot \frac{M}{\omega}$$

schreiben. D. h. die Viskosität ist gleich einer Gerätekonstanten K, multipliziert mit dem Drehmoment, dividiert durch die Winkelgeschwindigkeit.

Beim Epprecht-Viskosimeter werden die verschiedenen Rotationskörper durch einen Synchronmotor angetrieben, zur Messung des Drehmomentes M wird der federnd gelagerte Motor proportional die-

*) Referat des Vortrages, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

**) *Epprecht-Rotations-Viskosimeter*

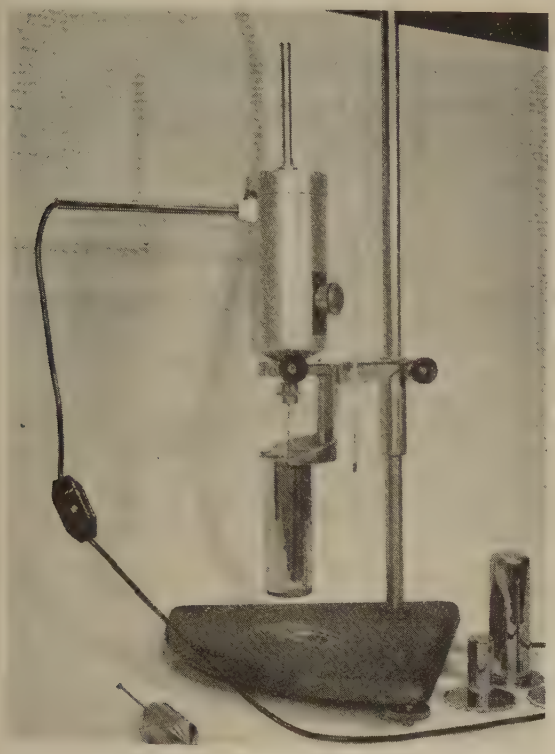


Abb. 1. Strukturviskosimeter mit drei bzw. neun Geschwindigkeitsstufen und auswechselbaren zylindrischen Meßkörpern.

sem ausgelenkt. Die Winkelgeschwindigkeit ω ist von der Frequenz abhängig, mit der der Motor gespeist wird, und wird einfach dadurch variiert, daß die Frequenz des Antriebsstromes mit einem veränderlichen Niederfrequenzgenerator stufenweise verändert werden kann.

Abb. 1 zeigt als Beispiel ein Strukturviskosimeter mit 3 bzw. 9 Geschwindigkeitsstufen und auswechselbaren zylindrischen Meßkörpern.

Es gibt Ausführungsformen für alle Zwecke. Die Form des Instrumentes, insbesondere des frei rotierenden einzutauchenden Zylinders erlaubt besonders leichte Anpassung an die jeweils gewünschten Bedingungen. Ausführungsformen sind entwickelt für extrem hohe Temperaturen, hohe Drucke und niedrige Viskosität (in diesem Falle wird das Drehmoment magnetisch übertragen), für Messungen unter Luftabschluß. Ein weiteres Modell gestattet den Einbau in Rohre zur Messung der Viskosität der durchlaufenden Substanz. Es gibt für die Geräte Zusätze zur Fernanzeige, zur Registrierung und zur Ausnutzung für Regelvorgänge. Um diese Möglichkeiten zu illustrieren, wurde am Schluß ein Spezialviskosimeter besprochen, das in Papiermaschinen über Viskositätsmessung zur Stoffdickeregelung des Papierbreies Anwendung findet.

Diskussion

H. Umstätter (Berlin): Die Entwicklung vom einfachen Tauchviskosimeter, wie es Herr Epprecht vor drei Jahren in Berlin mitteilte, zu einem vielgestaltigen Instrument mit Möglichkeit zur Registrierung und zur Steuerung von Regelanlagen ist außerordentlich zu begrüßen. Bei einer solchen Entwicklung muß man sich vergegenwärtigen, daß die Viskosität eine Eigenschaft mit besonders großer Variationsbreite ist. Der Meßbereich erstreckt sich über rund 24 Zehnerpotenzen. Diese Variationsbreite wird besonders deutlich, wenn man beachtet, daß eine Frequenzbreite von 24 Zehnerpotenzen im elektrischen Feld dem Frequenzverhältnis techn. Wechselstrom : Höhenstrahlung entspricht. Der Vortrag gab uns einen klaren Überblick über das, was die industrielle Viskosimetrie heute schon vermag.

H. Lutz (Elberfeld): Darf ich fragen, wieweit bei dem zuletzt erwähnten Instrument für Stoffdichteregelung Temperatureinflüsse eine Rolle spielen? Das Gerät mißt doch unmittelbar die Stoffdichte der Flüssigkeit, die zur Papiermaschine fließt, also Werte von 0,75 bis 0,85. Und in diesem Gebiet sollte die Temperatur doch einen Einfluß auf die Stoffdichte haben.

A. G. Epprecht (Zürich): Die Praxis hat gezeigt, daß diese Einflüsse in Wirklichkeit sehr gering sind. Wir haben mit Hilfe von Fernthermometern durch Registrierung festgestellt, daß die Temperaturen bei den großen Wassermassen im allgemeinen sehr konstant sind. In unserem Laboratorium wurden unter Zirkulation eines Zellulosebreies an einer solchen Maschine mit Regelanlage auch Einflüsse der Durchflußgeschwindigkeiten gemessen. Offensichtlich liegen beim Papier günstige Verhältnisse bis hinauf zu 2% vor. Dann zeigt der Stoffbrei eine deutliche Fließgrenze. Es wird daran gearbeitet, auch den Dickstoff zu regeln.

Überraschenderweise haben die unterschiedlichen Holzsorten im Dünnstoff keinen Einfluß auf die Viskosität, wohl aber besteht dieser beim Dickstoff. Es gibt Schweizer Papierfabriken, die viskosimetrisch noch den Vermahlungsgrad bestimmen. Leider werden wir von unseren Abnehmern häufig nicht in alle Einzelheiten eingeweiht, die für eine Weiterentwicklung wichtig sein könnten.

W. Lutz (Elberfeld): Faserstoffe verschiedener Art geben also fast gleiche Resultate. Wie steht es bei den Füllstoffen (Kaolin u. a.), die auf die Stoffdichte rein gravimetrisch von Einfluß sind?

A. G. Epprecht (Zürich): Wir gehen sogar so weit, daß wir auch den Füllstoff mit dem Viskosimeter regeln. Weiter wurden Regelanlagen für Natronlauge gebaut, bei denen es eigentlich gar nicht um die Viskosität, sondern um Konstanthaltung der Dichte geht. Wir können bei Natronlauge für die Viskosität ohne weiteres in der vierten Dezimalstelle fünf Einheiten konstant halten. Wir können im Viskosimeter Leitungswasser und destilliertes Wasser unterscheiden. Doch möchte ich betonen, daß ich der Meinung bin, die Genauigkeit einer Messung stets gerade so weit zu treiben, wie es notwendig ist.

W. Lutz (Elberfeld): Sie verwenden als Meßkörper einen großen Doppelkegel. Gäbe bei geringen Konzentrationen nicht vielleicht ein Rührwerk größere relative Änderungen?

A. G. Epprecht (Zürich): Verschiedene Firmen arbeiten mit solchen Rührern. Wir haben festgestellt, daß man besser einen möglichst großen und möglichst langsam rotierenden Meßkörper verwendet.

H. Umstätter (Berlin): Die Zweckmäßigkeit großer Meßkörper können wir bestätigen. Wir hatten ursprünglich Hemmungen, wegen der Reibung Getriebe anzuwenden. Wir arbeiten mit einem Motor mit möglichst kleiner Verlustleistung, die wir in einer Brücke auskompensieren. Trotz der Reibung hat sich die Verwendung von Getrieben bewährt, weil die Verluste in diesen sich besser beherrschen lassen als die zusätzlichen Schwierigkeiten für kleine Rotationskörper, die mit großer Geschwindigkeit rotieren.

Mich interessiert, wie Sie die Wirbelstromverluste bei der Anwendung von Magnet-Kupplungen beherrschen, die bei Messung unter hohen Drucken konstruktiv zweckmäßig angewendet werden.

A. G. Epprecht (Zürich): Um Wirbelstromverluste zu umgehen, ist die Verwendung eines speziellen Materials notwendig, dessen Zusammensetzung mir nicht gegenwärtig ist.

H. Umstätter (Berlin): Warum verwenden Sie Doppelkegel?

A. G. Epprecht (Zürich): Rein zylindrische Meßkörper haben viel stärkere Wirbelbildung. Das an den Kegeln auftretende andere Geschwindigkeitsgefälle ist gegenüber der Verminderung der Wirbel zu vernachlässigen.

H. Umstätter (Berlin): Es gibt eine neue Konstruktion eines Couettes von H. Eisenberg und E. H. Frei [J. Polymer Sc. **15**, Nr. 77, S. 417—426 (1954)]. Statt der Abschirmung sind oben und unten Kegel aufgesetzt. Man hat Genauigkeiten bis 0,3% erreicht.

A. G. Epprecht (Zürich): Ich darf bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß wir mit diesen normalen Meßkörpern nicht unter 6 cP herunterkommen. Für geringere Viskositäten verwenden wir einen an einem Kugelgelenk aufgehängten Rotationszylinder. Wir können auf sehr enge Spaltbreiten gehen, z. B. einen Spalt von $^1/_{100}$ mm. Bei Verwendung so kleiner Spaltbreiten können sogar noch Viskositäten von Gasen gemessen werden. Der Meßkörper muß dann auch unten geführt werden. Immerhin haben wir mit einem Spalt von weniger als $^1/_{10}$ mm Äther und ähnliche Substanzen gemessen. Es errechnen sich innerhalb der Fehlergrenzen die theoretischen Werte.

H. Umstätter (Berlin): Vogelpohl hat Versuche mit einem Luftlager durchgeführt, bei dem schwere Achsen von etwa 100 mm Durchmesser leichter noch als Kugellager rein luftgeschmiert laufen, wie die Auslaufcharakteristik zeigt. Ein einziger Tropfen Schmieröl wirkt wie eine Bremse.

Wie steht es mit den Anlaufreibungen?

A. G. Epprecht (Zürich): Die Viskosimeter werden bei uns statisch geprüft. Sie verlassen unser Laboratorium nicht, wenn die Reibungen größer sind als $^1/_{10}$ SkT. Rotationsreibungen fallen bei uns überhaupt weg, da alle Lager, sowie das Getriebe in dem mitschwingenden Käfig sitzen und somit Reaktion und Aktion sich kompensieren. Die einzigen Reibungen, die an unserem Instrument auftreten könnten, nämlich in den beiden Kugellagern, in denen der Käfig schwingt, würden nur eine Dämpfung bewirken, sind aber im Betrieb restlos zu vernachlässigen, erstens deshalb, weil sie durch Vibrationen des laufenden Motors und des Getriebes aufgehoben werden, und zudem, weil der gesamte anzeigende Teil an einem Torsionsdraht aufgehängt ist.

H. Umstätter (Berlin): Wir messen nicht die Ablenkungskraft, sondern die elektrischen Ströme. Wir kompensieren sie elektrisch aus, und das geht merkwürdigerweise ganz gut.

W. Lutz (Elberfeld): Sie arbeiten doch nur bei der einzigen Drehzahl mit 50 Hz Wechselstrom.

A. G. Epprecht (Zürich): Bei Substanzen ohne Fließgrenze kommt man normalerweise mit drei Geschwindigkeiten aus. Bei Substanzen mit Fließgrenze verwenden wir zusätzlich einen Frequenzgenerator, der mit 50 Hz, mit $33^1/_3$ und mit $66^2/_3$ Hz arbeitet. So können wir neun Geschwindigkeiten erfassen.

Ein im Laboratorium fertig stehendes stufenloses Instrument von 0 bis 1000 U/min werden wir auf Grund dieser Erfahrung wahrscheinlich nicht auf den Markt bringen. Eine an einem solchen Instrument arbeitende Hilfskraft ist in der Praxis nicht mit Sicherheit zur zusätzlichen Feststellung der Tourenzahl bei jeder Messung zu bringen. Bei festen Tourenzahlen kann man meist nachträglich die Werte noch einordnen. Das entfällt für kontinuierlich variable Drehzahlen. Ferner spielt die auftretende Beschleunigung bei kontinuierlich regelbaren Viskosimetern eine nicht zu unterschätzende Rolle.

P. Melchior (Berlin): Bringen die Stromzuführungen unter Umständen Meßfehler in das Meßsystem?

A. G. Epprecht (Zürich): Diese Frage ist berechtigt. Unser Torsionsmoment wird an fünf verschiedenen Federn gemessen. Drei davon sind Stromzuführungsfedern, es sind dies kleine Federn, wie sie bei den Unruhen von Uhren verwendet werden. Es sind drei nötig, weil wir über einen Kondensator noch die Hilfsphase für den Synchronmotor erzeugen müssen. Ferner haben wir die Hauptmeßfeder, die den wichtigsten Ausschlag gibt, und als fünftes haben wir den Torsionsdraht, an dem das Ganze aufgehängt ist. Es ist schwierig, Instrumente mit genau denselben Federcharakteristiken herzustellen. Auf alle Fälle sei betont, daß kein Instrument das Haus ohne Vermessung des Drehmomentes, welches durch diese fünf Federn bestimmt wird, verläßt.

Aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Haake K.-G., Berlin und Düsseldorf

Ein neues Konsistometer und ein neuartiges Elektro-Rotations-Viskosimeter*)**)

Von W. Heinz

Mit 8 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 14. September 1955)

Das neue Konsistometer ist aus dem Höppler-Konsistometer entstanden. Letzteres wurde vor ca. 20 Jahren für rheologische Messungen an hochviskosen Substanzen entwickelt und hat eine erhebliche Verbreitung erfahren, wohl hauptsächlich aus dem Grunde, weil es einem damals entstehenden Bedürfnis, hochviskose und plastische Stoffe zu erfassen, entsprach.

Zweifellos sind mit dem Höppler-Konsistometer recht interessante Ergebnisse erzielt worden, und oftmals mag das Gerät tatsächlich richtungweisende Aufschlüsse über bis dahin wenig bekannte rheologische Erscheinungen bei hochviskosen Substanzen gegeben haben. Jedoch wurde es schon sehr bald als Mangel empfunden, daß die bei der Messung vorhandenen Strömungsverhältnisse der Berechnung nicht zugängig waren.

Dieses rührte von der Art des beim Höppler-Konsistometer angewendeten Meßverfahrens her, bei dem durch eine definierte Kraft, die von Gewichten über Hebelarm geliefert wurde, ein Kugelstab in einen mit der Meßsubstanz gefüllten Becher eindrang. Die Einsinkgeschwindigkeit wurde gemessen. Die Berechnung der Strömungsverhältnisse um die Kugel in einem engen Zylinder bereitet aber außerordentliche Schwierigkeiten und ist in geschlossener Form überhaupt kaum möglich; man mußte daher auf exakte wissenschaftliche Grundlagen verzichten, so daß das Höppler-Konsistometer praktisch nur ein Relativ-Gerät war. Zwar hat Höppler eine Näherungsformel für die Eichkonstante des Gerätes angegeben, es zeigte sich jedoch, daß in der Praxis damit nicht allzuviel anzufangen war. Es bestand auch die Möglichkeit, das Gerät mit einer reinviskosen Substanz bekannter Viskosität zu eichen. Aber das alles konnte eben doch nicht darüber hinwegtäuschen, daß man in Wahrheit nichts Faßbares über die Strömungsverhältnisse wußte.

Zu dieser Schwierigkeit grundsätzlicher Art, die den reinen Praktiker möglicherweise nicht einmal besonders gestört hätte, trat aber nun noch ein anderer Effekt hinzu, der die Reproduzierbarkeit und ein vernünftiges Messen überhaupt in Frage stellte. Bei plastischen Substanzen, also solchen, die eine Fließgrenze haben, schließt sich nämlich die Meßsubstanz, nachdem sie durch den Kugelspalt gedrückt ist, keineswegs oberhalb der Kugel wieder zusammen, sondern wird als eine Art Mantel, der an der Meßzylinderwand haftet, nach oben gedrückt. Die Länge dieses Mantels wird nun mit wachsendem Einsinken der Kugel immer größer, so daß eine immer größere Kraft aufgewendet werden muß, um den Mantel nach oben zu drücken. Das äußerte sich darin, daß die Einsinkgeschwindigkeit der Kugel immer langsamer wurde. Die gestoppten Meßzeiten wuchsen also dauernd. Es ist klar, daß diese Erscheinung höchst verwirrend wirken mußte. Allerdings trat dieser Effekt nur bei gewissen Substanzen auf.

Die äußere Konstruktion des hier behandelten Haake-Konsistometers ist nun weitgehend an die des Höppler-Konsistometers angeglichen; jedoch wurde Wert darauf gelegt, höhere Belastungen, Schubkräfte und einen größeren Temperaturbereich zu ermöglichen (Abb. 1).

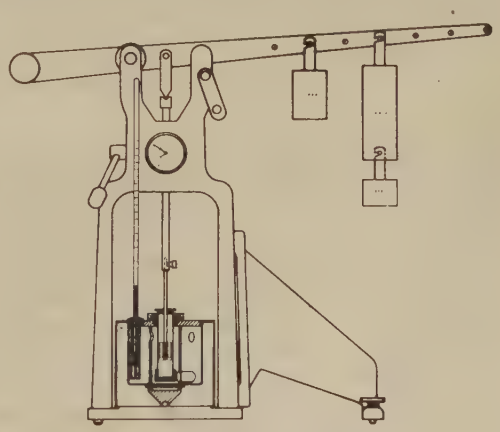


Abb. 1. Schnittzeichnung des Haake-Konsistometers. Ein durch angehängte Gewichte belasteter Hebelarm drückt über eine Schubstange einen Meßkörper durch die Substanz, die sich in einem Meßzylinder befindet. Der Meßzylinder ist von einem Temperierbad umgeben. Der vom Meßkörper zurückgelegte Weg wird von einer Meßuhr angezeigt. Es werden die Zeiten gestoppt, in der gewisse, vorgegebene Wegstrecken zurückgelegt werden.

*) Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17.—18. 5. 1955.

**) Ersteres als „*Haake-Konsistometer*", letzteres als „*Rotavisko*" bezeichnet.

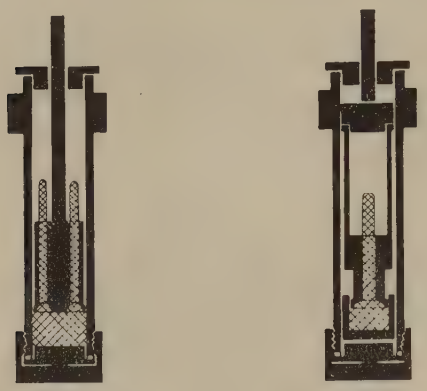


Abb. 2. Schnittzeichnung der Viskositätsmeßeinrichtungen VII und VIII. Die Meßkörper der Meßeinrichtung VII enthalten 6 oder 12 Kapillaren von jeweils gleichem Durchmesser, deren Eintrittsöffnungen strömungsgünstig ausgebildet sind; der Meßzylinder hat einen Durchmesser von 20 mm. Die Meßkörper der Meßeinrichtung VIII enthalten eine Kapillare; der Meßzylinder hat hier Napfform und ist 13 mm lang bei einem Durchmesser von 16 mm; diese Meßeinrichtung dient daher insbesondere der Messung an kleinen Substanzproben. Mit den Meßeinrichtungen VII und VIII sind Viskositätsmessungen im Bereich von $10^5 - 10^{12}$ cP möglich.

Zu den konstruktiven Daten des Gerätes ist folgendes zu sagen: Das Gerät gestattet eine Belastung des Meßkörpers im Bereich zwischen 250 g und 300 kg. Diese hohe Belastung von 300 kg bedeutet, daß bei der später zu besprechenden Meßeinrichtung VIII die Meßsubstanz einem Druck von 150 atü ausgesetzt werden kann, womit man sich dem Druck in manchen technischen Strangpressen nähert. Der Temperaturbereich des Gerätes liegt zwischen — 60° und + 300° C. Wir haben bewußt diese Möglichkeit geschaffen, hohe Temperaturen bis 300° C anzuwenden, um den Belangen der Kunststoffindustrie und -forschung zu genügen. Es steht eine Meßstrecke von 30 mm zur Verfügung. Da die Meßuhr 0,01 mm anzeigt, kann diese Strecke vielfach unterteilt werden, so daß mit einer Füllung viele Messungen unter verschiedensten Bedingungen durchgeführt werden können.

Das Verfahren zur Messung der Viskosität im Haake-Konsistometer wurde nun unter dem Gesichtspunkt entwickelt, sowohl den Forderungen des Praktikers, als auch der Forschung gerecht zu werden. Wir haben daher Meßeinrichtungen entwickelt, mit denen man im Haake-Konsistometer die rheologischen Eigenschaften einer Substanz, deren Verhalten nicht wesentlich von der Zeit abhängt, im absoluten Maß messen kann (Abb. 2).

In dem Meßzylinder befindet sich die zu messende Substanz. Es wird durch Gewichtsbelastung ein geeignet geformter Meßkörper in den Zylinder gedrückt. Die Substanz verläßt den Meßkörper nach oben in Form von Strängen. In den Bohrungen des Meßkörpers verhält sich somit die Substanz wie in einer Kapillare, bzw. in einem Rohr: Die Substanz wird durch diese Kapillare vermöge des Druckes gepreßt, der unterhalb des Meßkörpers im Zylinder herrscht und der wiederum durch den belasteten Meßkörper selbst erzeugt wird. So kann auf dieses Problem nun die Theorie der Kapillarströmung in einer gewissen Modifikation angewendet werden, die der Tatsache der nicht-stationären Kapillaren bzw. der Vielzahl von Kapillaren Rechnung trägt.

Es ist aber bei dieser Meßanordnung auch das Verhalten der Substanz in dem engen Spalt zwischen Meßkörper und Meßzylinder wesentlich. Durch die geringe Spaltbreite ist die Schubspannung im Spalt sehr klein, so daß praktisch keine Verdrängungsströmung im Spalt auftritt und mithin keine Substanz nach oben gedrückt wird. Es verbleibt also lediglich die Scherung der Substanz im Spalt durch den herabsinkenden Meßkörper. Damit nun nicht der gleiche Effekt wie beim Höppler-Konsistometer eintritt, nämlich eine wachsende Wandreibung mit tiefersinkendem Meßkörper, wurde der Meßzylinder abgesetzt. An der Scherung ist also nur eine kleine Führungsfläche beteiligt. Der Einfluß dieser Spaltreibung ist klein; er beträgt nur wenige Prozent und kann, zumindest bei reinviskosen Substanzen, berechnet werden. Es können Meßkörper mit verschieden großen Kapillaren und mit einer verschiedenen Anzahl von Kapillaren verwendet werden, um einen weiten Meßbereich zu überdecken, und zwar finden Meßkörper mit 1, 6 oder 12 Kapillaren, deren Durchmesser 1—6 mm betragen, Verwendung.

Die hier beschriebene Meßmethode hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der sogenannten Bingham-Methode (1), die in USA entwickelt wurde. Bei der Bingham-Methode wird bekanntlich eine Substanzmenge vermittels eines Kolbens aus einem Meßzylinder durch eine Düse gedrückt. Aus Druck und Meßkörpergeschwindigkeit erhält man die Meßwerte. Die Bingham-Methode ist jedoch bekanntlich mit einem Fehler behaftet: Es muß nämlich der Kolben nicht nur die Kraft für die viskose Bewegung in der Düse liefern, sondern auch für die Bewegung der Substanz im Vorratszylinder. Bei manchen Substanzen kann diese letztere Kraft sehr erheblich sein. Mit anderen Worten: Der Druck, welcher gegeben ist aus Kolbenbelastung und Kolbenfläche

und den man in die Rechnung eingehen läßt, ist bei der Bingham-Methode nicht gleich dem Druck am Düseneintritt, der allein für die viskose Bewegung in der Düse maßgebend ist und den man eigentlich anwenden müßte. Daher hat Arveson (2) eine Modifikation des Bingham-Verfahrens vorgeschlagen, bei der mittels einer Quecksilbersäule der Druck im Düseneintritt gemessen wird. Dadurch verliert jedoch wiederum die Meßmethode an Einfachheit, so daß diese Modifikation weniger befriedigend ist.

Bei den Viskositätsmeßeinrichtungen des Haake-Konsistometers treten diese soeben geschilderten Nebeneffekte nicht auf.

Für den folgenden Abriß der Theorie der Absolutmeßeinrichtungen sei darauf hingewiesen, daß diese Theorie im Zusammenhang mit den Sondermeßkörpern zur Viskowaage bereits vor einem Jahr auf der Rheologentagung eingehend dargelegt und in der Zeitschrift für Schmiertechnik (3) veröffentlicht wurde. Daher soll hier im wesentlichen die Erweiterung der Theorie für den Fall von n-Kapillaren gebracht werden:

Es ist die Schubspannung τ in der Kapillaren durch den Ausdruck gegeben:

$$\tau = \frac{r\,p}{2\,L} .$$

Dabei ist r eine Stelle innerhalb der Kapillaren, p ist der Überdruck unterhalb des Meßkörpers, L ist die Länge der Kapillare.

Der Druck p wiederum ergibt sich aus der auf den Meßkörper wirkenden Gewichtskraft G und dem Radius R_1 des Meßkörpers:

$$p = \frac{G}{\pi\,R_1^2} .$$

Die durch alle n Kapillaren und somit auch durch den ganzen Meßkörper hindurchgepreßte Substanzmenge Q pro sec ist gleich dem n-fachen der durch eine Kapillare hindurchgepreßten Menge und ist gleich:

$$Q = 2\pi\,n \int_0^{R_0} v\,r\,dr .$$

R_0 ist der Radius jeder Kapillare, v ist die Geschwindigkeit der hindurchgepreßten Substanz an einer Stelle r relativ zum ruhenden Beobachter.

Durch partielle Integration und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß an der Stelle R_0, also an der Kapillarwand, die Substanzgeschwindigkeit v gleich der gemessenen Meßkörpergeschwindigkeit $-v_0$ ist, ergibt sich aus diesem Ausdruck:

$$\frac{Q}{2\pi\,n} = -\frac{v_0\,R_0^2}{2} - \int_0^{R_0} \frac{r^2}{2}\frac{dv}{dr}\,dr .$$

Folgender Ansatz:

$$\frac{dv}{dr} = -f(\tau)$$

verbindet das Schergefälle dv/dr und die Schubspannung τ in allgemeinster Weise miteinander; über die Form dieser Verknüpfung wird nichts weiter vorausgesetzt als die Stetigkeit der Beziehung und die Eindeutigkeit, d. h., es sollen keine weiteren Variablen, wie z. B. die Zeit eine Rolle spielen. Solche Substanzen, bei denen die Zeit des Meßvorganges eingeht, gibt es bekanntlich in größerer Zahl, diese sollen also von der Betrachtung ausgeschlossen bleiben.

Mit obigem Ansatz folgt:

$$\frac{Q}{2\pi\,n} = -\frac{v_0\,R_0^2}{2} + \int_0^{R_0} f(\tau)\,\frac{r^2}{2}\,dr$$

Es wird nun r mittels der ersten Gleichung durch τ ausgedrückt:

$$\frac{Q}{n} = -v_0\,\pi\,R_0^2 + \frac{\pi\,R_0^3}{\tau_{R_0}^3}\int_0^{\tau_{R_0}} f(\tau)\,\tau^2\,d\tau .$$

Die pro sec durch die Kapillaren hindurchgepreßte Substanzmenge Q ist andererseits aber auch gegeben aus der Meßkörpergeschwindigkeit und dem Meßkörperquerschnitt:

$$Q = v_0\,\pi\,R_1^2 \;;$$

denn durch diesen Ausdruck wird ja der sekundlich vom Meßkörper verdrängte Rauminhalt angegeben. Mit diesem Ausdruck für Q wird:

$$V_0 = \frac{n\,R_0^3}{(R_1^2 + n\,R_0^2)\,\tau_{R_0}^3}\int_0^{\tau_{R_0}} f(\tau)\,\tau^2\,d\tau .$$

Durch Differentiation nach τ_{R_0} folgt daraus:

$$\frac{dv_0}{d\tau_{R_0}} = -\frac{3\,n\,R_0^3}{(R_1^2 + n\,R_0^2)\,\tau_{R_0}^4}\cdot\int_0^{\tau_{R_0}} f(\tau)\,\tau^2\,d\tau + \frac{n\,R_0^3}{(R_1^2 + n\,R_0^2)\,\tau_{R_0}^3}\cdot f(\tau_{R_0})\,\tau_{R_0}^2$$

Nach Umordnen ergibt sich:

$$f(\tau_{R_0}) = 3\cdot\frac{R_1^2 + n\,R_0^3}{n\,R_0^3}\cdot v_0 + \frac{R_1^2 + n\,R_0^2}{n\,R_0^3}\cdot\tau_{R_0}\cdot\frac{dv_0}{d\tau_{R_0}}$$

Die Größe $\frac{R_1^2 + n\,R_0^2}{n\,R_0^3}$ ist allein abhängig

von den Apparatedimensionen und kann zu einer Apparatekonstanten B zusammengefaßt werden. Somit wird schließlich folgender Ausdruck für das Schergefälle an der Kapillarwand erhalten:

$$\left|\frac{dv}{dr}\right|_{R_o} = 3\,B \cdot v_o + B \cdot G \cdot \left|\frac{d\,v_o}{d\,G}\right|$$

Für die Schubspannung τ_{Ro} an der Kapillarwand gilt nach obigem:

$$\tau_{R_o} = \frac{G \cdot R_o}{2\pi L R_1^2}.$$

Hier kann ebenfalls zu einer Apparatekonstanten A zusammengefaßt werden, und man erhält:

$$\tau_{Ro} = A \cdot G.$$

Mit diesen beiden Gleichungen für $\left|\frac{dv}{dr}\right|_{Ro}$ und τ_{Ro} hat man also eine Parameterdarstellung der Fließkurve. Der Parameter ist die Gewichtslast G; v_o ist die zu jedem G gehörige, beim Versuch gemessene Meßkörpergeschwindigkeit. Man sieht, daß der Differentialquotient dv_o/dG eine Rolle spielt; dieser wird am zweckmäßigsten graphisch bestimmt.

Es geht naturgemäß auch der Widerstand der Stirnfläche des Meßkörpers ein. Man sieht, daß die Stirnfläche bereits strömungsgünstig ausgebildet worden ist. Der Widerstand, den die Stirnfläche gibt, läßt sich für reinviskose Stoffe berechnen; er beträgt nur wenige Prozent und wird durch eine rechnerische Längenkorrektur der Meßkörper kompensiert.

Im speziellen Falle reinviskoser Stoffe sind das Schergefälle und die Schubspannung durch die bekannte Newtonsche Beziehung miteinander verknüpft:

$$f(\tau) = \frac{\tau}{\eta}.$$

Wenn wir diesen Ausdruck in die obigen Formeln einsetzen, so folgt für die Zähigkeit der gemessenen Substanz:

$$\eta = \frac{G}{v_o} \cdot \frac{1}{8\,\pi\,L} \cdot \frac{n\,R_o^4}{R_1^2\,(R_1^2 + n\,R_o^2)}.$$

An Hand dieser Formel können die sogenannten Eichkonstanten des Haake-Konsistometers für jeden Meßkörper berechnet werden. Es ist wichtig, diese theoretischen Eichkonstanten mit empirisch gefundenen zu vergleichen. Leider ist es nicht ganz leicht, sehr hochviskose Substanzen zu finden, die sich als Eichsubstanz eignen, d. h. also solche, die reinviskos und einigermaßen alterungsbeständig sind. Wir benutzten schließlich eine Substanz, die Höppler seinerzeit angegeben hat, nämlich eine Lösung von 85 Teilen Kolophonium in 15 Teilen Phthalsäuredimethylester. Wir fanden damit, daß die theoretischen Eichkonstanten von den empirischen Eichkonstanten nur um etwa 3 bis 8 % abweichen. Dieses Ergebnis ist wohl in Anbetracht der weitgehenden Idealisierung der Vorgänge, die man bei der mathematischen Behandlung vornehmen muß, als recht gut zu bezeichnen.

Man ist also in der Lage, mit den Viskositätsmeßeinrichtungen Fließkurven auf-

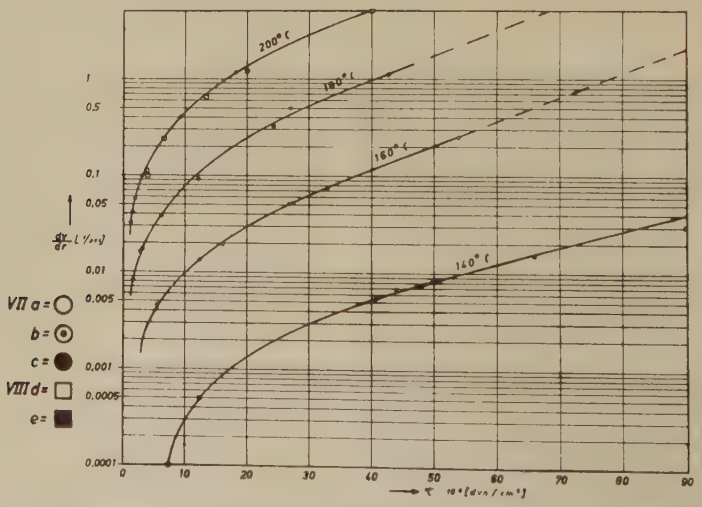


Abb. 3. Fließkurven von Polystyrol. Temperatur als Parameter. Man erkennt, daß die mit verschiedenen Meßkörpern erhaltenen Meßpunkte sich durch stetige Kurvenzüge verbinden lassen; die Invarianz der Meßergebnisse gegenüber den speziell angewendeten Apparatedimensionen ist also hier gegeben.

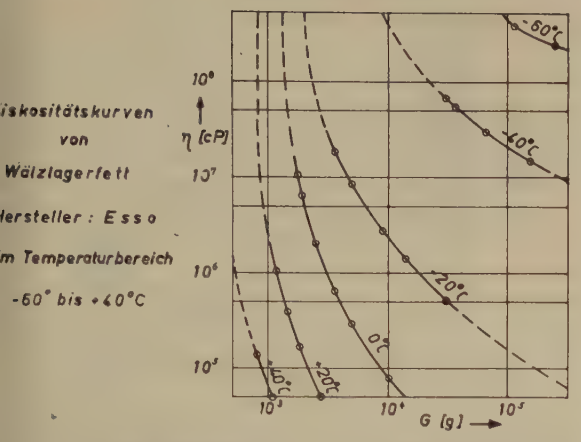


Abb. 4. Viskositätskurven von Lagerfett bei verschiedenen Temperaturen. Es ist die scheinbare Viskosität gegen die Meßkörperbelastung aufgetragen.

zunehmen. Dabei sind die erhaltenen Ergebnisse unabhängig von den speziell benutzten Meßkörpern, da es sich ja um Absolutmessungen handelt (Abb. 3 und 4).

In den letzten Jahren hat sich bekanntlich die Messung rheologischer Stoffeigenschaften im Laboratorium sehr eingebürgert. Dabei ist es erwünscht, unmittelbar bei der Produktionsstätte die Viskositäten zu messen, zu registrieren und zu regeln. Ein modernes rheologisches Meßinstrument sollte also eine entsprechend große Einsatzbreite haben.

Das bedeutet: Ein derartiges Gerät soll physikalisch korrekte Ergebnisse liefern; die dem Meßvorgang zugrunde liegenden Strömungsverhältnisse sollen also exakter mathematischer Behandlung zugängig sein. Zur genauen Bestimmung von Fließkurven gehört ferner die Möglichkeit, eine solche mit möglichst vielen Punkten rasch aufnehmen zu können. Es gehört weiter hierzu die Messung der Fließgrenze. Da sehr viele Stoffe in ihrem rheologischen Verhalten eine typische Zeitabhängigkeit aufweisen, sollte weiterhin die Meßströmung stationär sein. Auch ist es erforderlich, daß die Meßwerte unmittelbar erhalten werden, nicht erst z. B. über irgendwelche Zeitbestimmungen, wie sie bei Kapillar- und Kugelfallviskosimetern durchgeführt werden müssen. Ein modernes rheologisches Meßinstrument muß ferner Registrierung erlauben. Die Einstelldauer des Gerätes darf nicht zu groß sein, da bei thixotropen Stoffen sonst die zeitliche Veränderung der Substanz unter der mechanischen Einwirkung nicht genau beobachtet werden kann. Endlich muß verlangt werden, daß ein solches Gerät relativ robust ist, bequem zu handhaben und leicht zu reinigen ist.

Diesen Forderungen kann nur ein Rotationsviskosimeter mit elektromotorischem Antrieb gerecht werden; denn nur bei diesem Typ sind die Bedingungen einer stationären Strömung und einer kontinuierlichen Messung erfüllt. Weiterhin sollte unserer Ansicht nach ein solches Viskosimeter ein Elektro-Rotationsviskosimeter sein; darunter sei ein Gerät verstanden, bei dem der zu messende Viskositätswert in einen Stromwert umgewandelt wird, der angezeigt, registriert oder geregelt werden kann.

Für die praktische Anwendung schien uns weiter das moderne Fühlerprinzip sehr günstig zu sein. Bekanntlich wird dieses Prinzip, nicht zuletzt infolge der Entwicklung der elektronischen Technik, heutzutage weitgehend angewendet (Temperaturfühler, p_H-Messer, Geber mechanischer Größen und dergleichen). Ein derartiges Viskosimeter nach dem Fühlerprinzip muß ferner notwendigerweise vom Searle-Typ sein, d. h., es dreht sich der innere Zylinder in der viskosen Substanz, und die Kraftmessung erfolgt ebenfalls an diesem.

Das hierfür entwickelte Rotavisko hat ein Gehäuse in Pultform, in dem sich Antriebselemente (Elektromotoren und Getriebe) befinden, die derErzeugung mehrerer wählbarer, fest vorgegebener Drehzahlen dienen. Weiterhin enthält das Gehäuse die notwendigen elektrischen Schaltelemente, sowie ein elektrisches Anzeigeinstrument. Die erzeugte Drehbewegung wird mittels einer biegsamen Welle zu einem Meßkopf übertragen, den Viskositätsfühler oder -geber. Diese biegsame Welle kann praktisch beliebige Länge haben. Am unteren Ende des Meßkopfes sitzt ein zylindrischer, auswechselbarer Meßkörper, der in die viskose Substanz eintaucht. Im Meßkopf wird das auf den Meßkörper übertragene Drehmoment, das viskositätsabhängig ist, elektrisch abgetastet (Abb. 5). Der gemessene Wert wird von dem Anzeigeinstrument angezeigt. Multiplikation mit passenden Faktoren ergibt die Viskosität oder die Schubspannung.

Durch diesen prinzipiellen Aufbau ist also die Handhabung sehr einfach. Man kann wahlweise alle möglichen Meßeinrichtungen für die verschiedensten Aufgaben auf den Meßkopf anwenden, man kann den Meßkopf z. B. leicht an dem oberen Rand eines großen Kochkessels der chemischen Industrie befestigen und so die Produktion kontinuierlich messen, registrieren oder regeln. Das Schaltpult kann sich dabei entfernt an einer geschützten Stelle befinden.

Die Drehzahlen werden von zwei verschiedentourigen Synchronmotoren erzeugt, die wahlweise eingeschaltet werden können. Die Motoren sind an ein 5stufiges Wechselgetriebe geflanscht. Die verschiedenen Geschwindigkeitsstufen sind mittels eines Hebels einstellbar. Diese 5 Getriebestufen stehen jeweils im Verhältnis 3:1 zueinander. So sind insgesamt 10 verschiedene Drehzahlen einstellbar, und zwar von 3 bis 486 Umdrehungen pro Minute. Anschlüsse für einen elektrischen Schreiber, Regler oder eine Leitung für Fernanzeige sind vorgesehen.

Die Übertragung der Drehbewegung erfolgt durch die biegsame Welle. Sie befindet sich in einem Schutzschlauch, der seinerseits wiederum von einem weiteren

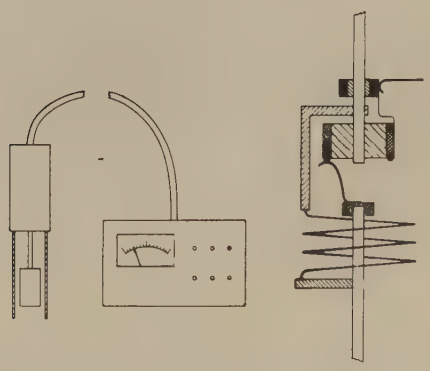


Abb. 5. Links: Prinzipschema des Elektro-Rotations-Viskosimeters. Erläuterung siehe Text. — Rechts: Prinzipschema des Drehmomentmessers (elektrisches Torsions-Dynamometer). Erläuterung siehe Text.

flexiblen Metallschlauch umhüllt wird. Auf diese Weise entsteht ein stabiles, aber doch sehr flexibles Verbindungselement. Dieses Metallkabel läßt sich sehr leicht an- und abkuppeln. Die biegsame Welle stellt praktisch ein Federelement dar. Durch die Schlauchführung wird die biegsame Welle zu niederfrequenten Drehschwingungen sehr kleiner Amplitude angeregt, die sich der allgemeinen Drehbewegung überlagern. Diese Drehschwingungen können durch eine Fettschicht, mit der man die Welle umgibt, beliebig verkleinert werden. Die Drehschwingungen sind sehr erwünscht, denn sie bewirken, daß im Meßkopf stets Gleitreibung herrscht, die ja bekanntlich sehr viele kleinere Reibungsfehler bedingt als die größere Haftreibung. Die Reibung der biegsamen Welle an dem Schutzschlauch geht aber nicht in den Meßwert ein, da die Drehmomentmessung erst hinter der Welle erfolgt.

Die Messung des viskositätsabhängigen Drehmomentes erfolgt im Meßkopf. Es befindet sich dort zwischen zwei axialen Wellen eine Torsionsfeder, deren Verdrillung ein Maß für das Drehmoment ist. Der Verdrillungswinkel wird durch einen Widerstandsgeber, hier ein Präzisionspotentiometer mit Schleifkontakt, elektrisch gemeldet, und zwar über ein Verbindungskabel an eine elektrische Anordnung im Schaltpult. Der Widerstandswert wird dort in einen Spannungswert verwandelt und vom Anzeigeinstrument angezeigt (Abb. 5).

Die elektrische Anordnung wurde so ausgebildet, daß die Spannungsanzeige eine lineare Funktion des abgegriffenen Widerstandswertes ist. Somit sind die angezeigten Skalenwerte auch eine lineare Funktion des Drehmomentes. Das Rotavisko ist gegenüber Schwankungen der Netzspannung stabilisiert. Es ist möglich, verschiedene Meßköpfe mit unterschiedlichen Torsionsfedern zu verwenden, so daß Fließkurven auch über einen sehr großen Schubspannungsbereich aufgenommen werden können. Man wechselt die Meßköpfe während der Messung aus.

Für Viskositätstests im Labor dient die Taucheinrichtung. Sie besteht aus einem mit Fenster versehenen Rohr, das den zylindrischen Drehkörper unter Freilassung eines Meßspaltes umgibt, in dem sich die viskose Substanz befindet. Zur Messung wird das Tauchrohr in ein mit der Meßsubstanz gefülltes Becherglas eingetaucht. Für diese Taucheinrichtung gibt es drei Drehzylinder von verschiedenem Durchmesser, je nach dem Meßbereich (Abb. 6).

Zu exakteren Messungen dient eine temperierte Meßeinrichtung.

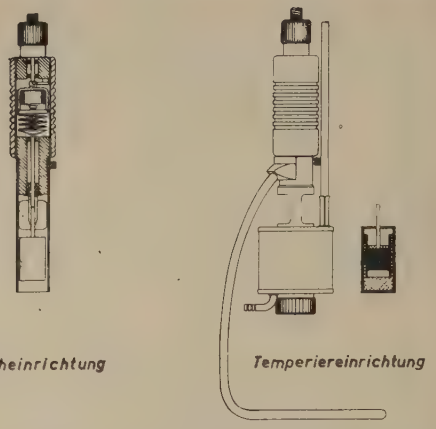


Abb. 6. Links: Schnittzeichnung des Meßkopfes mit Taucheinrichtung. — Rechts: Schnittzeichnung mit Temperiereinrichtung; nebenstehend Schnittzeichnung des Drehkörpers. Erläuterung im Text

Wir haben für diese Meßanordnung die zylindrischen Drehkörper in besonderer Weise ausgebildet, um Randeinflüsse weitgehend auszuschalten. Im unteren Teil des Meßkörpers befindet sich ein Luftpolster, die obere Deckfläche wird nur in solcher Weise von der Substanz benetzt, daß der Meßwert dadurch nicht beeinflußt wird. Auf diese Weise geht im wesentlichen nur die Mantelfläche des Zylinders in die Messungen ein, so daß man sich dem Ideal des unendlich langen Zylinders nähert. Es stehen auch hier drei verschiedene Drehzylinder verschiedener Durchmesser zur Verfügung. Bei dem größten hat der Meßspalt eine Breite von 1 mm; der Zylinder ist 60 mm lang und hat einen Durchmesser von 40 mm.

Es ist noch eine dritte Meßeinrichtung vorhanden, die Einhänge-Einrichtung. Diese ist für reine Betriebsmessungen in offenen Tanks, Bottichen oder dergleichen gedacht. Sie besteht aus einem Metallseil, an dem ein Drehkörper hängt.

Der Viskositätsmeßbereich liegt bei der Ausführung mit Normalmeßkopf zwischen 6 Centipoise und 2,4 Millionen Centipoise. Der Schubspannungsbereich geht von 60 bis 40000 dyn/cm². Der Bereich des Schergefälles liegt zwischen 1 bis 1000 sec^{-1}; die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 1\%$ bis $\pm 2\%$, je nach Bereich. Der Temperaturbereich reicht von $-60°$ bis $+150°$ C. Die zur Messung erforderliche Substanzmenge beträgt normalerweise 50 cm³. Bei der Mikromeßeinrichtung genügen 7 cm³.

Die rheologischen Größen werden aus den Betriebsdaten wie folgt ermittelt: Die Viskosität η der gemessenen Substanz, bei strukturviskosen Stoffen also die scheinbare Viskosität, wird aus dem abgelesenen Skalenwert S errechnet durch einfache Multiplikation mit einem der benutzten Drehzahl entsprechenden ganzzahligen Faktor U und einem zu jedem Meßkörper gehörigen Eichfaktor K, also

$$\eta = S \cdot U \cdot K.$$

Die am Meßkörper herrschende Schubspannung τ errechnet sich durch Multipli-

kation des Skalenwertes mit einem Schubfaktor A, also:

$$\tau = S \cdot A.$$

Das Schergefälle D am Meßkörper ist bei reinviskosen Substanzen gegeben durch den Quotienten aus einem Scherfaktor B und dem Geschwindigkeitsfaktor, also:

$$D = \frac{B}{U}.$$

Bei strukturviskosen Substanzen kann, wenn der Meßspalt nicht klein ist, das Schergefälle nicht ohne weiteres angegeben werden. Man muß dann kompliziertere Berechnungsverfahren anwenden, wie sie z. B. von Krieger, Maron und Pawlowski (4, 5) angegeben worden sind. Wesentlich ist, daß auch Fließgrenzen exakt bestimmt werden können: Es wird die kleinste Geschwindigkeitsstufe von 3 Umdrehungen in der Minute eingestellt. Man beobachtet dann das langsame Steigen des Drehmomentes am inneren Zylinder, das durch die Bewegung des Instrumentenzeigers angezeigt wird. Erst wenn die Fließgrenze der plastischen Substanz im Meßspalt erreicht ist, setzt sich auch der Meßzylinder in Bewegung. In diesem Augenblick wird der Skalenwert abgelesen. Multiplikation mit dem Schubfaktor ergibt die Fließgrenze der gemessenen Substanz im absoluten Maß.

Thixotrope Substanzen werden am besten unter Benutzung eines elektrischen Schreibers untersucht. Natürlich lassen sich thixotrope Endwerte auch ohne einen solchen messen und erfassen. Wesentlich dabei ist, daß die Einstelldauer des Instrumentes relativ kurz ist, da die an dem Meßvorgang beteiligten bewegten Massen des Gerätes nur klein sind.

Abb. 7 und 8 stellen einige Meßbeispiele dar.

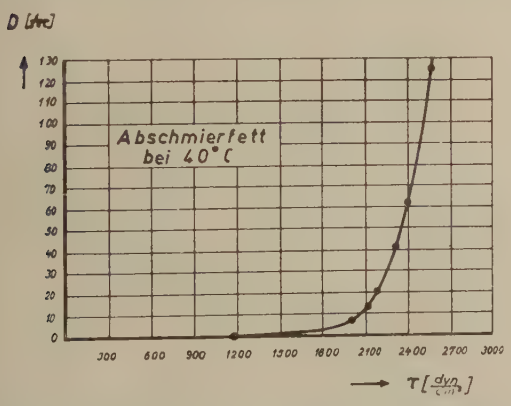


Abb. 7. Fließkurven von zwei strukturviskosen Stoffen. Das Amylopektin hat bei $\tau = 450$ dyn · cm^{-2} eine Fließgrenze.

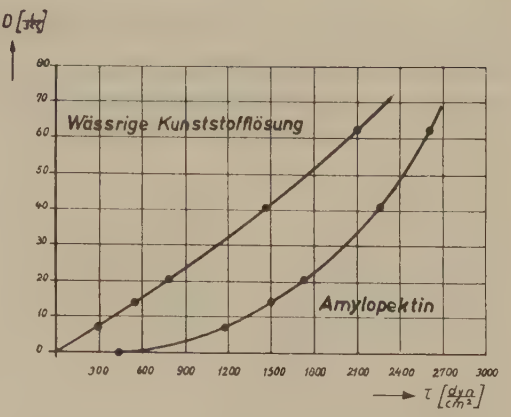


Abb. 8. Fließkurve eines Schmierfettes. Man erkennt, daß die Fließgrenze hier viel niedriger liegt, als man aus dem Kurvenverlauf für Schergefälle $D > 0$ annehmen würde. Es ist also nicht möglich, Fließgrenzen durch Extrapolation auf die Abszisse zu erhalten.

Zusammenfassung

Es wird ein Konsistometer beschrieben, dessen äußere Konstruktion sich an das Höppler-Konsistometer anlehnt. Neuartige Meßkörper, die durch ihre Bewegung in der Substanz eine Kapillarströmung hervorrufen, gestatten die Durchführung von Absolutmessungen, also die Messung von reinen Materialkonstanten. Voraussetzung dazu ist, daß die Substanzen in ihrem rheologischen Verhalten keine wesentliche Zeitabhängigkeit aufweisen. Es wird die Theorie dieser Meßkörper für eine beliebige Anzahl von Kapillaren gebracht. — Ein neuartiges Rotationsviskosimeter wird beschrieben, bei dem eine Anordnung zur Erzeugung mehrerer wählbarer Drehgeschwindigkeiten (Schaltpult) mittels einer biegsamen Welle mit einem Drehmomentmesser (Meßkopf) verbunden ist. Es wird das auf einen in der viskosen Substanz rotierenden Drehkörper übertragene, viskositätsabhängige Drehmoment elektrisch gemessen oder registriert. Zur Erfüllung unterschiedlicher Aufgaben können verschiedeartige Meßeinrichtungen angewendet werden. Auch die Messung von Fließgrenzen ist möglich.

Schrifttum

1) Bingham, Fluidity and Plasticity (London 1922).
2) Arveson, Ind. Eng. Chem., **24** (1932).
3) Heinz, W., Z. Schmiertechn. **1954** H. 4.
4) Krieger, I. M., S. H. Maron, J. Appl. Phys. **23**, Nr. 1, 147 (1952).
5) Pawlowski, J., Kolloid-Z., **130**, H. 3, 129 (1923).

Aus dem Laboratorium der Fa. Dr. Kühlewein, Bad Wiessee

Das Permanent-Viskosimeter, ein direkt anzeigendes, registrierendes und auch regelndes Kapillarviskosimeter*)

Von O. Leib (München)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

Das Permanentviskosimeter ist ein Viskositätsmeßgerät, das vordringlich für die Verwendung in der Industrie als direkt anzeigendes, registrierendes und auch regelndes Viskositätskontrollgerät entwickelt wurde. Entsprechend dieser Vorplanung für den direkten Betrieb sollte auf Anregung verschiedener Zweige der Industrie ein sogenannter narrensicherer Weg, frei von allen manuellen und auch mechanischen Einwirkungsmöglichkeiten gewählt werden. Der zuverlässigste Weg hierzu erschien die Lösung auf rein kapillarer Basis, die bei dem Permanentviskosimeter auch ausschließlich angewendet wurde, wobei wechselweise lange und kurze Kapillaren zur Anwendung gelangen.

Die Kapillarviskosimetrie, vielfach auch als Absolutmeßmethode gekennzeichnet, erlaubt, gemäß ihrer Definition die Viskosität vorzüglich als Funktion zweier direkt meßbarer Größen zu erfassen. So kennen wir die Viskosität als Funktion der Zeit, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge benötigt, um aus einer Kapillare auszufließen; eine Darstellung, wie sie bei fast allen Viskosimetern für Einzelmessungen verwirklicht ist. Eine zweite Art der Messung der Viskosität beruht auf ihrer Darstellung als Funktion des Druckes, da theoretisch hierbei die subjektive Feststellung von Zeit und auch Volumen entfällt. Auf dieser Grundlage wurden deshalb auch bereits mehrere Entwicklungsversuche für ein Dauermeßgerät vorgenommen. Das einfachste Verfahren war dadurch gekennzeichnet, daß eine Flüssigkeit durch eine stets das gleiche Volumen je Zeiteinheit fördernde Pumpe zum Auslaufen aus einer Kapillare gebracht wurde. Der sich bei Viskositätsänderungen nun ebenfalls verändernde Druck zwischen Kapillare und Pumpe wurde hierbei manometrisch gemessen und stellte theoretisch ein Maß der Viskosität dar. Dieses einfache Verfahren scheiterte jedoch praktisch sehr bald, da es den technischen Möglichkeiten seiner Zeit vorauseilte, in der es einerseits nicht möglich war, gleichmäßig fördernde Pumpen herzustellen, und andererseits die Viskositätsabhängigkeit einer Pumpe noch wenig bekannt war. Ein anderes Verfahren verwendet ein ähnliches Prinzip der Druckmessung in einem allseitig geschlossenen Kreislauf, jedoch mit einer besonderen Druckkammer. Zur Förderung der zu messenden Flüssigkeit diente nun vorzugsweise eine Kolbenpumpe, da deren eigene Viskositätsabhängigkeit und damit die Gefahr der Erzeugung einer Scheinviskosität wesentlich geringer war, wodurch allerdings die Meßdauer auf den Inhalt der Pumpe beschränkt werden mußte. Auch ein besonderer Hochbehälter mit einer bestimmten Fallhöhe zur Druckerzeugung für die zu messende Flüssigkeit konnte für eine Dauermessung keine wesentliche Besserung der Meßverhältnisse bringen, da nicht nur der atmosphärische Luftdruck und Änderungen des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit Meßfehler verursachten, sondern auch der Kapillareffekt in der Fall-Leitung den Druck wesentlich beeinflußte. So versagten also bisher einige Versuche einer fortlaufenden Viskositätsmessung auf kapillarer Basis mehr oder weniger einerseits an der unkontrollierbaren Beeinflussung der Meßergebnisse durch notwendige mechanische Glieder in der Zuführung der Flüssigkeit und andererseits an der Geschlossenheit der Vorrichtungen, deren Räume oder Leitungen ebenfalls viskositätsändernd sind. Diese schädlichen Einflüsse wurden beim Permanentviskosimeter dadurch vermieden, daß ein offener Flüssigkeitskreislauf zur Anwendung gebracht wurde, so daß sich nicht nur die Messung vollkommen drucklos vollzieht, sondern auch die Zuförderung der zu messenden Flüssigkeit. Die größten Schwierigkeiten bei der Lösung des Meßproblems bereitete die genau definierbare Flüssigkeitszugabe für den Meßvorgang.

Seit der Erforschung kapillarer Strömung ist es bekannt, daß die Durchlaufmengen je nach den Längen der Kapillaren abweichend vom Poiseuilleschen Gesetz

*) Vortrag, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

Änderungen unterliegen. Frühere Jahrzehnte führten diese Erscheinungen des sich verändernden Geschwindigkeitsgefälles auf das Auftreten turbulenter Strömungen zurück, die den Ablauf hinderten. Die heutige Auffassung neigt gemäß der Hagenbachschen Korrektur des Poiseuilleschen Gesetzes dazu, die Abweichungen von dem bekannten Gesetz im Verhalten der Flüssigkeit kurz nach Eintritt in die Kapillare, d. h. in einer „Anlaufstrecke", suchen zu müssen. Diese beiden Auffassungen führten wohl zu einer gewissen Beruhigung in der Viskosimetrie, und man verwendete grundlegend immer längere Kapillaren zur Messung und ließ die Erforschung des Verhaltens kurzer Kapillaren im wesentlichen außerhalb jeder weiteren Betrachtung liegen. Dies schien mir jedoch nicht richtig zu sein, da sich die Theorie der Turbulenz des aus der Kapillare austretenden Flüssigkeitsfadens im wesentlichen nur auf die Zugabe von Färbemitteln stützt. Auch die Hagenbachsche Korrektur des Poiseuilleschen Gesetzes gibt keinen genügenden Aufschluß über das Gesamtverhalten der Änderungen des Geschwindigkeitsgefälles. Die Betrachtung einer „Anlaufstrecke" allein genügt strömungstechnisch nicht, da sie einen Teil als Ganzes nimmt.

Eine Kapillare stellt strömungstechnisch gesehen nichts anderes dar als einen Widerstandskörper, den eine Flüssigkeit zu durchdringen hat, in Umkehrung zu den mechanischen Viskositätsmeßgeräten, bei denen ein Widerstandskörper eine Flüssigkeit durchdringt. Bei mechanischen Viskositätsmeßprinzipien wird allgemein die hinter einem Fallkörper oder in mittelbarer Umgebung eines Rotationskörpers auftretende Wirbelbildung mit Recht äußerst kritisch betrachtet. Der gleiche Gesichtspunkt ist aber auch bei Kapillarviskosimetern gegeben. Durch das natürliche Gefälle der Flüssigkeit zwischen Flüssigkeitsspiegel und Kapillarende wird die Flüssigkeit in ihrer Gesamtheit mehr oder weniger in Bewegung versetzt. Diese Bewegung hat ihr Maximum in der Mitte des Flüssigkeitsfadens und ihr Minimum, das gleich Null ist, nicht nur an der Kapillarwand, sondern auch an der Wand des vorgegebenen Flüssigkeitsbehälters. Nach allgemein gültigem dynamischen Gesetz herrscht nun dort, wo die größte Geschwindigkeit auftritt, der geringste Druck und umgekehrt. Diese Zone wird bestimmt durch den freien Querschnitt der Kapillare, der sich indirekt entsprechend der Viskosität ändert, dies soll heißen, daß der Querschnitt z. B. als Null zu betrachten ist, wenn eine Flüssigkeit in den festen Zustand übertritt.

Findet jedoch eine Bewegung statt, so befindet sich das Geschwindigkeitsmaximum nicht am Kapillaranfang, sondern grundsätzlich am absoluten Ausgangspunkt der Strömung, und das ist zwischen dem Kapillaranfang und dem Flüssigkeitsspiegel. Hier herrscht demnach auch der geringste Druck. Nach dem alten Grundsatz der Mechanik — actio gleich reactio — muß die von dieser Zone aus strömende und dann durch die Kapillare fließende Flüssigkeit eine Gegenströmung im Vorratsgefäß auslösen. Dies bedeutet, daß die Flüssigkeit an den vom Bereich des Kapillarquerschnitts entfernter liegenden Zonen der Ruhe mit dem höchsten Druck sich nun nach der Zone des geringsten Druckes zu bewegen beginnt, wodurch ein labiles Wirbelfeld hervorgerufen wird (Abb. 1).

Jeder Wirbel benötigt zu seiner Erhaltung eine bestimmte Energie. Diese ist am größten in statu nascendi, um sich dann sehr schnell zu verringern und bis zu einem bestimmten Strömungsmaximum, das ungefähr der Machschen Zahl 1 entspricht, konstant zu bleiben. Dies bedeutet also, daß die Strömungsverhältnisse bereits mit dem Eintritt der Flüssigkeit in die Kapillare vorbestimmt sind und daß es keiner größeren Anlaufstrecke in dieser bedarf. Ob nun eine Flüssigkeit durch lange oder kurze Kapillaren fließt, kann also nicht von entscheidender Bedeutung sein, da in jedem Fall reproduzierbare Werte erreicht werden, die entsprechend ihrer eigenen

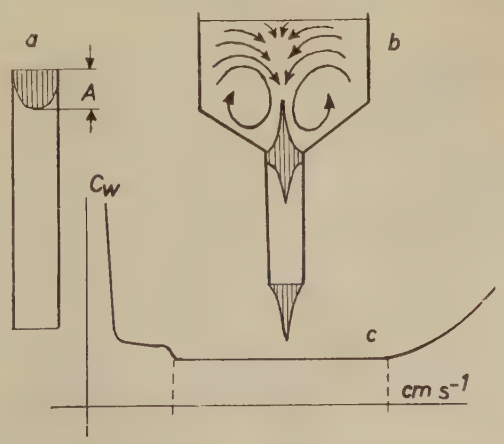


Abb. 1. Wirbelfeld im Vorratsbehälter

Größenordnung meßtechnisch angewendet werden können.

Im Permanentviskosimeter wurde nach diesen Überlegungen der Versuch unternommen, sowohl lange wie auch kurze Kapillaren in folgenden Anordnungen zu verwenden. Eine kurze Kapillare dient im allgemeinen der Zuordnung der zur Messung benötigten Flüssigkeitsmenge und eine lange Kapillare der eigentlichen Messung der Viskosität. Die Abb. 2 zeigt nach Grundsatzversuchen die Abhängigkeit zwischen Viskosität und dem Volumen, das je Zeiteinheit aus Kapillaren mit gleichem Querschnitt, jedoch mit verschiedenen Längen austritt. Die Kurve a zeigt das Volumen als $f(\eta/s)$ nach dem Poiseuilleschen Gesetz in bekannter Charakteristik. Das Volumengefälle beträgt hierbei zwischen 2,5 und 20 cSt rund 14 $cm^3 sec^{-1}$. Werden die Kapillaren gekürzt, Kurve b und c, so vergrößert sich wohl innerhalb eines bestimmten Viskositätsbereiches das Grundsatzvolumen, z. B. bei 20 cSt von 2 auf 12 $cm^3 sec^{-1}$, bleibt jedoch mit abnehmender Viskosität immer mehr zurück, um dann die Kurve a schneidend einem endlichen Wert zuzustreben. Wird nun im Permanentviskosimeter zur absoluten Messung eine Kapillare nach Kurve a verwendet und zur Flüssigkeitsvorgabe eine Kapillare nach Kurve c, so muß unter Beibehaltung des Verhältnisses q^2/l die Kurve c nach a verschoben werden, was z. B. durch Verkleinerung des Durchmessers möglich ist. Die Größenordnung der Verschiebung hängt vom möglichen äußersten Meßbereich ab, der durch zwei Faktoren bestimmt ist, dem Maximum des Austrittsvolumens aus der kurzen Kapillare und der Parallelität beider Kurven, da eine Meßmöglichkeit nur dann

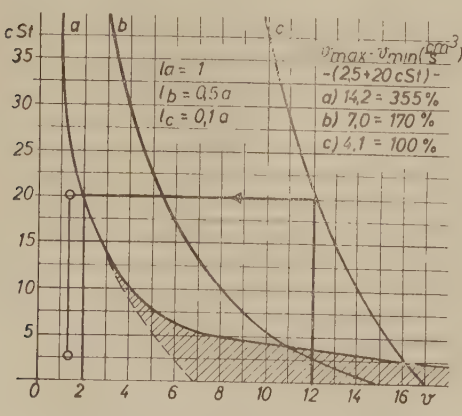


Abb. 2. Viskosität gegen Volumen (s. Text)

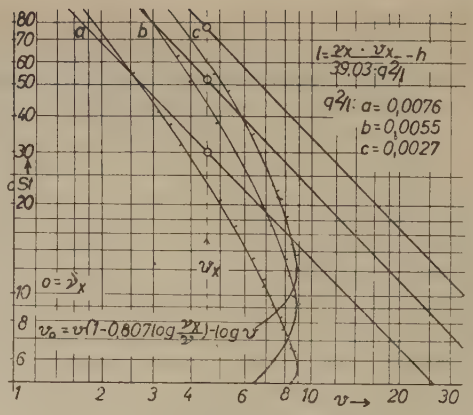


Abb. 3. Viskosität gegen Volumen

gegeben ist, so lange zwischen Vorlauf- und Meßvolumen eine Differenz besteht. Eingehende Versuche zeigten nämlich, daß sich jede Kapillare, ob lang oder kurz, von einer bestimmten höheren Viskosität ab in ihrem Fließverhalten dem Poiseuilleschen Gesetz nähert und daß bei einer bestimmten niedrigen Viskosität eine Umkehrung eintritt bei voller Wahrung der laminaren Strömung. So zeigen bei gleicher Druckhöhe in Abb. 3 die geraden Linien das theoretische Verhalten der Volumina in Abhängigkeit von der Viskosität bei drei verschieden kurzen Kapillaren gleichen Querschnitts und die Kurvenpunkte die zugeordneten tatsächlichen Meßwerte. Eine Auswertung dieses Kapillarverhaltens brachte nicht nur die Bestätigung des Grundsatzverhaltens der Annäherung an Poiseuille nach Abb. 2, sondern zeigte auch einige andere überraschende Ergebnisse:

1. Alle Ausflußwerte streben, wenn auch bei verschiedenen Viskositäten, einem gleichen Endwert zu. Für den Beispielsfall einem Endvolumen von 9 $cm^3 sec^{-1}$.
2. Bei einem bestimmten Auslaufvolumen ($v_x = 4{,}62$ $cm^3 sec^{-1}$) und dessen Schnitt mit der theoretischen Kurve (Geraden) ist die gemessene Auslaufmenge von jener um den Wert des log von v_x entfernt ($v_o = v_x - \log v_x$).
3. Das Verhältnis der zu diesem Volumen (v_x) gehörenden Viskosität (ν_x) zu beliebigen Viskositäten innerhalb des Meßbereiches ist für die Volumenänderung richtungsweisend. So wurde empirisch zur Bestimmung des Viskositäts-Volumenverhaltens die vorläufige Form

$$v_0 = v\,(1 - 0{,}807 \log \nu_x/\nu) - \log v$$

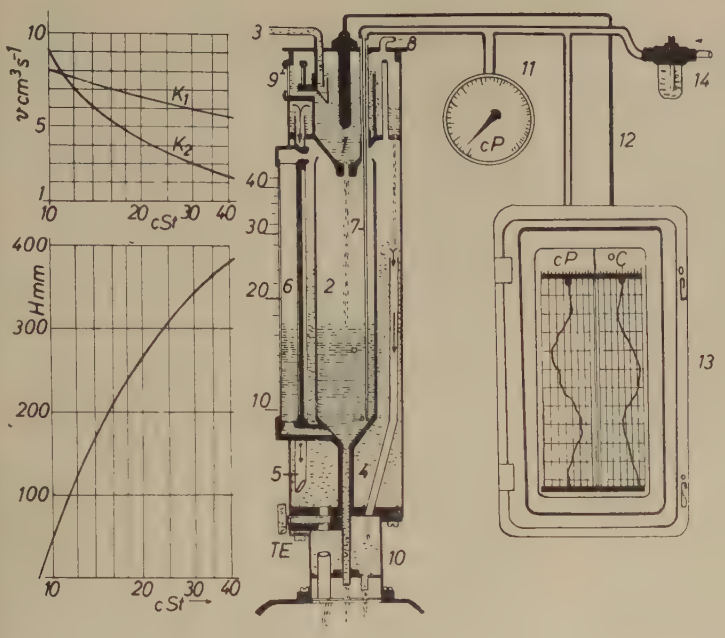


Abb. 4 Gerät

gefunden, wie sie in den ausgezogenen Kurven zwischen den Meßpunkten dargestellt ist.

Mit diesen Untersuchungen war das erste Problem, ein definiertes Volumen für eine Messung zu erhalten, gelöst.

Das zweite Problem bildete die eigentliche Viskositätsmessung im drucklosen Kreislauf zwischen Flüssigkeitszulauf und dem Auslauf der gemessenen Flüssigkeit, wobei die Viskositätsmessung gemäß der Funktion eines sich selbst bildenden Flüssigkeitsdruckes durch eine veränderliche Flüssigkeitssäule als Maß der Viskosität erfolgt, d. h.

$$\eta/s = f\frac{p}{v}\cdot t \cdot C = f\frac{(h - l)}{v}\cdot t \cdot C$$

bzw., da sowohl die Kapillarlänge l wie auch t/v bekannt sind:

$$\eta/s = f(h)\cdot C.$$

Der Meßvorgang im Permanentviskosimeter (Abb. 4) ist folgender:

a) Vorrichtung

Die zu messende Flüssigkeit wird entweder direkt aus einer vorhandenen Förderleitung oder durch eine eigene Förderpumpe aus einem Behälter entnommen (3) und einem in seiner Höhe begrenztem Vorlaufgefäß (1) zugeführt. Die zuviel geförderte Flüssigkeit tritt über den Rand und wird in einen Mantelraum, der die gesamte Meßvorrichtung umgibt, durch eine Leitung (5) geführt. In diesem Thermostatraum (4) wird diese Flüssigkeitsmenge so gerichtet, daß sie sich in einem Kreislauf bewegt, wobei sie zu einer erheblichen Eigenthermostatisierung des Gerätes auf die vorhandene Betriebstemperatur beiträgt. Das Vorlaufgefäß (1) steht unter normalem äußeren Luftdruck (8), so daß auch erhebliche Schwankungen in der Zuleitung (3) keinen Fehler in die Messung einschleppen, solange das Vorlaufgefäß gefüllt bleibt, was durch ein Kontrollglas (9) überwacht werden kann. Im Boden des Vorlaufgefäßes befindet sich eine Kapillare, die einen ständigen Flüssigkeitsstrom in ein darunter liegendes Meßgefäß (2) austreten läßt. Dieses Meßgefäß ist konstruktiv unabhängig vom Vorlaufgefäß und steht ebenfalls unter normalem äußeren Luftdruck, so daß ein von allen äußeren Druckschwankungen freies, d. h. druckloses Meßprinzip gewahrt bleibt. Der aus (1) austretende Flüssigkeitsstrahl wird von einem aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichneten Beruhigungskörper, der je nach Flüssigkeit ein Aufschäumen oder Mitreißen von Luft verhindert, zum Boden des Meßgefäßes (2) geleitet, der im Beispielsfall mit einer dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchenden Kapillare ausgerüstet ist.

b) Messung der kinematischen Zähigkeit

Die aus der Kapillare zu (1) austretende Flüssigkeitsmenge mit einer Volumencharakteristik entsprechend dem Verlauf der Kurve K_1 sammelt sich im Meßgefäß, dessen Kapillare mit einer Viskositäts-Volumencharakteristik nach K_2 ein abweichendes Volumen verdrängt; so läßt z. B. bei 25 cSt K_1 ein Volumen von 6,2 cm^3sec^{-1} und K_2 von 3,7 cm^3sec^{-1} durchfließen. Damit nun das aus (1) zufließende Volumen auch von der Kapillare zu (2) bewältigt werden kann, muß der Flüssigkeitsspiegel dort so lange ansteigen, bis die Flüssigkeitssäule H

den entsprechenden proportionalen Druck selbsttätig aufbringt, was bei 25 cSt nach einem Ansteigen der Flüssigkeit auf 308 mm der Fall ist. So hat jeder Zähigkeitswert eine ihm zugeordnete Höhe der Flüssigkeitssäule im Innern des Meßgefäßes (2). Diese Höhe bildet ein direktes Maß für die kinematische Zähigkeit einer Flüssigkeit, welche sich am einfachsten durch ein Standglas nach außen reproduzieren läßt, da durch eine kommunizierende Röhre keine Fehler in die Messung eingeschleppt werden können.

Diese Anordnung für die Messung der Zähigkeit erlaubt auch Messungen unter jedem beliebigen anderen Druck. Durch eine druckdichte Ummantelung und Anschluß des Entlüfters (8) an den Unter- oder Überdruckkessel bleibt der drucklose Flüssigkeitskreislauf im Innern des Gerätes gewahrt.

c) Messung der dynamischen Zähigkeit

Da die dynamische Zähigkeit die mit dem spezifischen Gewicht multiplizierte kinematische Zähigkeit ist, muß dieses als zusätzlicher Faktor in die Messung mit eingebracht werden. Dies erfolgt am einfachsten durch Messung der Flüssigkeitssäule auf pneumatischem Weg, indem man Luft oder auch ein Schutzgas (14) in die Flüssigkeit einperlen läßt (7). Der Gegendruck der Flüssigkeitssäule, in dem nun auch das spezifische Gewicht enthalten ist, kann auf handelsübliche Feinmanometer, die nach Poiseuilleschen-Einheiten geeicht sind (11), übertragen werden oder als Impuls für ein Regelgerät, wobei durch Verwendung von Mehrfachgeräten auch gleichzeitig die Temperatur (13) mit einbezogen werden kann. Ein besonderer Vorteil dieses Meßprinzips liegt weiterhin auch darin, daß sich beispielsweise ein besonders interessierender Meßbereich in der Größenordnung von ca. 10 mm Höhendifferenz der Flüssigkeitssäule, auf ein Anzeigegerät mit 10 mm Wassersäule Anzeigeumfang verteilt, auf 270° Skalenumfang oder 120 mm Schreibbreite vergrößern läßt, so daß sich auch geringste Viskositätsänderungen großräumig reproduzieren lassen.

Grundlegende Voraussetzung für die Messung der dynamischen Zähigkeit ist die Linearität der Zunahme der Flüssigkeitssäule im Verhältnis zur Viskosität, da nur dann das spezifische Gewicht in der richtigen Größenordnung in die Messung eingeht. Eine Untersuchung dieses Verhaltens ist in Abb. 5 dargestellt. Dieses lineare Verhalten zeigt innerhalb eines Meßbereiches von 10,5 bis 34 cSt (oder bei $s = 1{,}0$ von 10,5 –34 cP) nur die Kurve b, d. h. es wird nur bei einer ganz bestimmten Zuordnung der Vorlauf- und Meßkapillare erreicht.

Mit einer Meßanordnung, die sowohl die kinematische wie auch die dynamische Zähigkeit reproduziert, läßt sich dann auch in jedem Augenblick der Messung durch die bekannte Quotientenbildung cP/cSt auch das spezifische Gewicht feststellen.

Zum Schluß sind noch einige Besonderheiten des Permanentviskosimeters erwähnenswert, die bei seiner Anwendung von Interesse sein können. Die Anzeigefehler sind, bedingt durch die Konstruktion, d. h. durch das Fehlen von mechanischen Teilen für den Meßvorgang, nur äußerst gering und beschränken sich allein auf Ablesefehler bei Messung der kinematischen Zähigkeit am Standglas, während bei Messung der dynamischen Zähigkeit der Fehler des jeweiligen Anzeigegerätes maßgebend für die Fehlergrenze ist. Wie üblich ist der Ablesefehler oder auch Anzeigefehler bei kleinem Meßbereich (z. B. 10 –40 cP oder cSt) bei einer Flüssigkeitssäule von 0 –300 mm klein und bei großem Meßbereich (z. B. 100 –900 cSt bzw. cP) bei gleicher Flüssigkeitssäule größer. Die Fehlergrenzen liegen im allgemeinen zwischen 0,2 und maximal 1% des angezeigten Meßwertes.

Bei kleinem Meßbereich arbeitet das Permanentviskosimeter reaktionsschnell und wird mit zunehmendem Meßbereich träger, da dann der Flüssigkeitsaustausch im Gerät langsamer erfolgt. Abb. 6 zeigt die kurzzeitige, aber in ihrer Form nicht

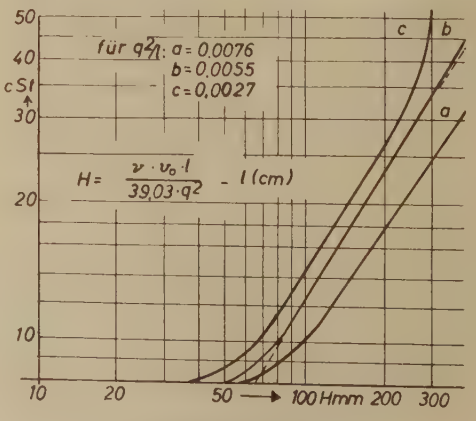


Abb. 5. S. Text

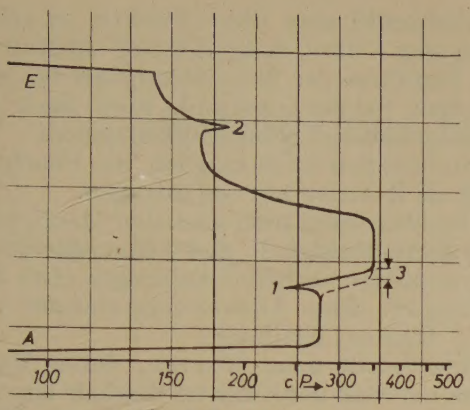


Abb. 6 Registrierung

übersehbare Kurvenabweichung. So wurde bei 270 cP plötzlich eine Flüssigkeit mit wesentlich höherer Viskosität hinzugegeben, wodurch im Permanentviskosimeter eine erste Reaktion im Vorlaufgefäß ausgelöst wird, d. h. das je Zeiteinheit durch die Kapillare fließende Volumen verringert sich, während im Meßgefäß noch die niedrigere Viskosität vorherrscht, so daß die Flüssigkeitssäule etwas absinkt (1) und eine niedrigere Scheinviskosität vortäuscht, um nach kurzer Zeitverschiebung (3), in den neuen Wert einzuspielen. Dies ist jedoch ein Vorgang, wie er bei jedem anderen Viskosimeter in ähnlicher Form auftritt, wenn man während eines Meßvorganges plötzlich eine andersviskose Flüssigkeit zugießt. Ist dort aber erst ein völliges Entleeren, Mischen und Neutemperieren erforderlich, so vollzieht sich dieser Vorgang im Permanentviskosimeter in kurzer Zeit von selbst.

Für besondere Aufgaben kann an Stelle der Eigenthermostatisierung durch die Meßflüssigkeit selbst eine Fremdthermostatisierung innerhalb des Mantelraumes durch Anschluß eines beliebigen Thermostaten vorgenommen werden oder auch, beispielsweise bei Ölmischanlagen usw., eine Vorthermostatisierung des Meßgutes auf eine erwünschte Normtemperatur.

Zusammenfassung

Die Forderung von Industrie und Wissenschaft nach fortlaufend und direkt anzeigenden, registrierenden und regelnden Viskositätsmeßgeräten.

Die bisherigen Versuche mechanischer Art und das Kapillarviskosimeter in seiner Entwicklung vom Einzelmeßgerät zum Daueranzeigegerät, dem Permanentviskosimeter.

Kinematische und/oder dynamische Anzeige der Viskosität durch das Permanentviskosimeter und die sich daraus ergebende Viskositätsschreib- und -regelbarkeit mit handelsüblichen Zusatzgeräten.

Meßbeispiele aus Labor und Praxis.

Aus der Abt. Prüfgeräte der Firma Gebr. Netzsch, Selb/Bayern

Plastizitätsmessung in der Keramik*)

Von M. Linseis

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

Die Messung der Plastizität ist in der Keramik ein Problem, dessen Bedeutung schon lange bekannt ist. Während aber bis vor kurzem Unterschiede in der Plastizität keramischer Massen durch die Geschicklichkeit des Verarbeitenden ausgeglichen werden konnten, wird heute durch den Einsatz von Maschinen verlangt, daß diesen Maschinen ein Stoff immer gleichbleibender Plastizität zugeführt wird.

Von vornherein möchte ich darauf hinweisen, daß der Begriff Plastizität so weit gefaßt ist, daß er meßtechnisch nur unvollkommen erfaßt werden kann.

Die Meßapparatur, über die hier berichtet wird, will daher mehr den Begriff der keramischen Verarbeitbarkeit messen.

Nach den letzten Ergebnissen der keramischen Forschung erscheint es so, daß 2 prinzipielle Vorgänge die Verwendbarkeit bestimmen, und zwar

1. die Eigenschaft der keramischen Teilchen sich gegenseitig anzuziehen und

2. die Eigenschaft der Teilchen, in einem bestimmten Abstand durch Gegeneinanderwirken von anziehenden und abstoßenden Kräften eine gute Verschiebbarkeit gegeneinander zu haben.

Der Grund für diese Eigenschaften dürfte zum Teil in elektrischen Kräften, z. T. aber auch in der Kapillarwirkung der eingeschlossenen Flüssigkeit liegen. Meßtechnisch ist es daher das Ziel der Apparatur, diese beiden Komponenten zu erfassen.

Um möglichst einfache meßtechnische Voraussetzungen zu schaffen, wurden folgende zwei Meßverfahren kombiniert:

1. Zur Messung des Zusammenhaltes der einzelnen Teilchen wird ein Massestrang bestimmten Durchmessers auf Zerreißfestigkeit geprüft.

*) Referat des Vortrages, gehalten auf der 5. Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 17. — 18. 5. 1955.

2. Zur Messung des Gegeneinanderverschiebens der Teilchen werden die Kräfte gemessen, die notwendig sind, um einen Massestrang aus einer Düse auszupressen. Dabei müssen auch die einzelnen Plättchen sich gegeneinander verschieben, damit der Strang austreten kann.

Es wird jeweils die Abhängigkeit dieser beiden Meßwerte von der Feuchtigkeit der keramischen Masse gemessen. Die beiden einzelnen Meßverfahren ergeben nun keinen guten Hinweis auf die Verwendbarkeit.

Als neu wurde daher jeweils die Messung der Zerreißfestigkeit und des Scherwiderstandes so kombiniert, daß jeweils bei Masseproben gleicher Feuchtigkeit diese beiden Werte in einem Apparat hintereinander gemessen werden. Die Messung geht so vor sich, daß in dem Aufnahmezylinder des Plastizitätsmeßgerätes die keramische Masse, welche möglichst homogen sein soll, eingeführt wird. An der hinteren Öffnung des Zylinders wird dann ein Hydraulikpuffer eingeführt, den wiederum eine motorgetriebene Spindel in den Tonaufnahmezylinder hineindrückt.

Der Druck im Hydraulikpuffer wird mit einem Manometer gemessen. Läßt man die Spindel vorwärts laufen, so wird der Puffer solange zusammengedrückt, bis der Ton entgegen seinem inneren Fließwiderstand aus der Düse auszutreten beginnt. Dieser Druck wird auf dem Manometer abgelesen u. festgehalten. Dann wird vorn mit der Düse des Tonaufnahmezylinders eine Hülse verklinkt und Ton in diese Hülse eingepreßt, so daß ein kontinuierlicher Tonstrang zwischen Tonaufnahmezylinder und Hülse besteht. Die Verklinkung wird dann aufgehoben und die Hülse durch Einschalten der Apparatur durch den auftretenden Tonstrang etwas von der Düse abgeschoben. Die Hülse wird dann mit der vorderen Zugeinrichtung verbunden und diese Zugeinrichtung solange belastet, bis der Tonstrang zerrissen ist. Der dafür notwendige Druck wird am zweiten Manometer abgelesen. Die Messung wird nun mit derselben Masse, aber mit anderen Feuchtigkeitsgehalten wiederholt.

Trägt man in ein Koordinatensystem die Zerreißfestigkeitswerte als Ordinate und die Scherwiderstandswerte als Abszisse ein, so erhält man für jeden Feuchtigkeitsgehalt einen Punkt.

Verbindet man diese Punkte, so erhält man eine Kurve, deren Anstieg ein Maß für die Zunahme der Zerreißfestigkeit bei steigendem Scherwiderstand, aber auch bei abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt ist. Grundsätzlich ist es möglich, die Feuchtigkeit als Z-Achse mit aufzutragen.

Daneben kann man auch den Quotienten aus Zerreißfestigkeit und Scherwiderstand gegen die Feuchtigkeit auftragen. (Die Anregung für diese Auswertung stammt von Prof. Haase, Freiberg.)

Man erhält dann Kurven, deren Maximum ein Maß der Verarbeitbarkeit ist, wobei das Maximum zugleich bei dem Wert des günstigsten Wassergehaltes liegt.

Diskussion

H. Fabjan (Wien): Ich möchte fragen, ob man Primärteilchen oder Agglomerate zur Messung genommen hat. Es ist nämlich nicht gleich, ob man Primärteilchen gegeneinander verschiebt oder agglomerierte Teilchen. Haben Sie irgendwelche Versuche in der Beziehung unternommen?

M. Linseis (Selb): Es ist vollkommen richtig, daß man große Unterschiede bekommt, je nachdem, ob der Ton primär oder nicht primär vorliegt. Wir haben uns zunächst immer bemüht, möglichst Primärteilchen zu haben, also den Ton zunächst einmal dispergiert, indem wir ihn gelöst haben, z. B. ihn eine gewisse Zeit in der Mühle haben laufen lassen, dann in der Filterpresse oder auf einer Gipsplatte abgesaugt haben. Es spielt natürlich auch eine Rolle, wie weit der Ton entlüftet ist. Alle diese Dinge sind, wenn man wirklich saubere Messungen machen will, unbedingt zu berücksichtigen. Es spielt die Korngröße eine Rolle und auch der Mahlgrad. So ergeben sich Unterschiede, wenn man mit Tonen mit verschiedener Mahlzeiten mißt. Alles das läßt sich aus den Kurven herausholen. Allerdings ist die Deutung noch so unsicher, daß ich im einzelnen nicht davon sprechen wollte.

H. Fabjan (Wien): Es ist bekannt, daß es sich da um elektrostatische Bedingungen handelt, und es ist weiter bekannt, daß man zur Dispergierung z. B. Natrium-Metasilikat nimmt oder Polyphosphat.

M. Linseis (Selb): Das haben wir untersucht. Wir haben auch mit Ammoniak dispergiert; wir haben z. T. bei der Dispergierung jegliche Mittel weggelassen und nur mit Wasser und nur in der Mühle dispergiert. Es gibt eine Reihe von Kaolinen, die auf der Lagerstätte sehr stark miteinander verfilzen — z. B. aus Griechenland, Ägypten usw. — Diese muß man eine ganze Weile mahlen, man kann dann deutlich den Anstieg der Verarbeitbarkeit bis zu einem Maximum verfolgen.

H. Fabjahn (Wien): Es ist also dies ein Weg, um endlich einmal gewisse Meßgrößen für die Plastizität und die Zähigkeit der Tone zu erhalten. Aber man muß natürlich die Dispergierung berücksichtigen. Es muß meßtechnisch immer derselbe Druck bei dem Scherwiderstand gewährleistet sein. Das spielt sicher auch eine Rolle, inwieweit die Ergebnisse reproduzierbar sind oder nicht.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M. · Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76 · Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 · Druck: C. Winter, Darmstadt

In Vorbereitung:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

Herausgegeben von

W. DIEMAIR Frankfurt a. M. — **J. KUPRIANOFF** Karlsruhe — **K. LANG** Mainz — **C. H. MELLINGHOFF** Kirchheim/Teck

Zweck und Ziel der Sammlung:

Angesichts der wachsenden Bedeutung der Ernährungswissenschaft als Grenzgebiet zwischen Medizin, Physiologie, physiologische Chemie, Chemie und chemischer Technologie entstand das Bedürfnis nach einem wirklich wissenschaftlichen Publikationsforum für die Arbeitsergebnisse dieses Forschungszweiges. Es gilt, die Erkenntnisse und Erfahrungen aller unmittelbar und mittelbar beteiligten Teildisziplinen zu sammeln.

Um dafür einen gemeinsamen Rahmen zu bieten, wurde die Sammlung

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

geschaffen. Der Plan für diese Sammlung besteht schon seit längerer Zeit, konnte aber zunächst infolge der unübersichtlichen Nachkriegsverhältnisse nicht verwirklicht werden. Sowohl knapp gefaßte, richtungsweisende Forschungsberichte und Monographien über spezielle Probleme als auch zusammenfassende Darstellungen eines geschlossenen größeren Gebietes sind vorgesehen. Die Existenz eines solchen Publikationsforums soll auch anregend auf die literarische Behandlung wissenschaftlicher Ernährungsprobleme wirken.

Die Sammlung soll also Beiträge aus allen Zweigen der Ernährungswissenschaft umfassen, von der Physiologie und Klinik (einschließlich Diätetik, Säuglings- und Krankenernährung), Chemie (insbesondere in ihren Zweigen Agrikulturchemie, Lebensmittelchemie, physiologische Chemie), chemischen Technologie, Landwirtschaftswissenschaft (besonders angewandte Boden-, Dünger- und Fütterungslehre, Züchtung) bis zur Veterinärmedizin und zu den Ingenieurwissenschaften (Haltbarmachung durch Gefrieren, Sterilisieren, Trocknen, Verpacken) sowie schließlich bis zu Problemen der Verpflegungs- und Küchenorganisation. Die Darstellung soll jeweils knapp, verständlich und anregend sein, ohne den Boden der Wissenschaftlichkeit zu verlassen.

Durch den Charakter der Sammlung wird erstrebt, nach und nach das gesamte Gebiet der Ernährungswissenschaft den wissenschaftlichen Forschungen entsprechend darzustellen.

Als erste Bände sind in Vorbereitung:

Die Untersuchung und Kontrolle der Lebensmittel. Von Prof. Dr. Dr. W. Diemair und Dr. E. Janecke-Frankfurt a. M.

Die Grundlagen der Herstellung von Lebensmitteln. Von Prof. Dr. Dr. W. Diemair-Frankfurt a. M.

Biochemie der Ernährung. Von Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz

Veränderung des Nährwertes durch Verarbeitung der Lebensmittel. Von Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz

Die Praxis der vollwertigen Ernährung des Gesunden. Von Prof. Dr. C. H. Mellinghoff-Kirchheim/Teck

Alle Bände etwa VIII, 160 bis 200 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Geb. ca. DM 20,— bis 25,—

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

APR 2 7 1956

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 142 und 143 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

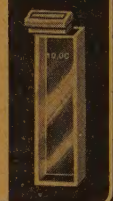
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Verlags Dr. Dietrich Steinkopff Darmstadt** bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

Wo fehlt eine?
Wir liefern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab 4.- Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr 339 G
NOTHEL+CO·Göttingen

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete



Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E. A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT